

Humboldt-Universität zu Berlin

DISSERTATION

**Transmissionselektronenmikroskopische
Untersuchungen
von II-VI-Verbindungshalbleitern
unterschiedlicher Dimensionierung**

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Experimentalphysik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
von

Holm Kirmse
Diplom-Kristallograph
geb. am 11.06.1965
in Jena

Dekan: Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter: 1. Prof. Dr. W. Neumann (Humboldt-Universität zu Berlin)
2. Prof. Dr. R. Köhler (Humboldt-Universität zu Berlin)
3. Prof. Dr. U. Gösele (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle)

Eingereicht am: 31.08.2000
Datum der Promotion: 22.12.2000

Abstrakt

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nanoskopische Strukturen von II-VI-Verbindungshalbleitern unterschiedlicher Ausdehnung (zweidimensionale Schichten oder nulldimensionale Quantenpunkte) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht, die mittels Molekularstrahlepitaxie erzeugt worden sind. Als Substratmaterial diente generell (001)-orientiertes GaAs.

Schichten von (Zn,Cd)Se eingebettet in ZnSe wurden hinsichtlich der thermischen Stabilität der Grenzflächen bei variiert Schichtdicke analysiert. Die Realstruktur der Grenzflächen wurde mittels Beugungskontrastabbildung und hochaufgelöster Gitterabbildung (HRTEM) charakterisiert. Für eine Schichtdicke von 30 nm, die unterhalb des kritischen Wertes zur Entstehung von Fehlpassungsversetzungen von etwa 70 nm liegt, findet ausschließlich elastische Deformation des aufwachsenden Materials statt. Bei Überschreitung der kritischen Schichtdicke (100 und 300 nm) bilden sich in der Grenzfläche Versetzungen aus. Deren Dichte ist einerseits von der Schichtdicke abhängig, wird andererseits aber auch von den elastischen Eigenschaften des aufwachsenden Materials beeinflusst.

Mit der Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wurden Cd-Konzentrationsprofile für die unterschiedlich dicken (Zn,Cd)Se-Schichten nach thermischer Behandlung gewonnen. Diese Konzentrationsprofile konnten unter Ansatz eines temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten simuliert werden. Es wurden von der Schichtdicke und damit von der Dichte der Fehlpassungsversetzungen unabhängige Cd-Diffusionskoeffizienten gefunden. Für 320 °C nimmt er einen Wert von ca. $5 \cdot 10^{-19}$ cm²/s an, bei 400 °C beträgt er etwa $5 \cdot 10^{-17}$ cm²/s.

Die nulldimensionalen CdSe/ZnSe-Quantenpunktstrukturen bilden sich während eines Selbstorganisationsprozesses, dessen Ursache in der Gitterfehlpassung zwischen den beiden Komponenten von etwa 7 % zu sehen ist. Während der Selbstorganisation ordnet sich die oberste von drei CdSe-Monolagen in Quantenpunkte um. Die TEM-Untersuchungen an diesen Strukturen wurden sowohl im Querschnitt als auch in planarer Projektion durchgeführt.

Neben den Quantenpunkten wurden bei Wachstum auf einer 25 nm dicken und damit ausschließlich elastisch verspannten ZnSe-Pufferschicht zusätzlich Versetzungen und Stapelfehler gefunden. Dagegen erwies sich das CdSe bei Abscheidung und Umordnung auf einer 1 µm dicken ZnSe-Pufferschicht als defektfrei. Die Höhe der Quantenpunkte betrug etwa 2 bis 3 nm, während deren laterale Ausdehnung zwischen 5 und 50 nm variierte. Hinsichtlich der Merkmale der Beugungskontrastmuster in planarer Projektion ließen sich zwei Klassen von Objekten unterscheiden. Die Quantenpunkte ohne erkennbare Strukturierung innerhalb der Beugungskontrastmuster waren etwa 5 bis 10 nm groß und mit einer Flächendichte von $1 \cdot 10^{10}$ cm⁻² verteilt. Die Quantenpunkte mit einer lateralen Ausdehnung von 10 bis 50 nm bei einer Flächendichte von $2 \cdot 10^9$ cm⁻² zeigten dagegen eine innere Strukturierung. Diese Beugungskontrastmuster wurden mit simulierten Mustern verglichen, für die unterschiedliche Formen von Quantenpunkten zugrunde lagen. Eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment konnte für eine gekappte tetragonale Pyramide mit [100]-Basiskanten und {101}-Seitenflächen festgestellt werden.

Zum Verständnis der Beugungskontrastmuster trugen zusätzliche Simulationsrechnungen mittels der Methode der finiten Elemente bei. Die elastische Verspannung im Bereich eines einzelnen Quantenpunktes wurde für unterschiedliche Netzebenenscharen und damit für bestimmte Beugungsbedingungen berechnet. Die experimentell erhaltenen Beugungskontrastmuster konnten auf diese Weise sehr gut verifiziert werden.

Transmissionselektronenmikroskopie, Molekularstrahlepitaxie, Verbindungshalbleiter, ZnSe, (Zn,Cd)Se, CdSe, Grenzfläche, Diffusion, Realstruktur, Quantenpunkt, Beugungskontrastsimulation, Methode der finiten Elemente

Abstract

Low-dimensional structures (2-dimensional layers and 0-dimensional quantum dots) of II-VI compound semiconductors were investigated using transmission electron microscopy (TEM). The samples were grown by molecular beam epitaxy on (001)-oriented GaAs substrates.

2-dimensional layers of (Zn,Cd)Se/ZnSe were investigated with respect to the thermal stability of the interfaces. Special attention was paid to the diffusion process as a function of the density of dislocations caused by the lattice mismatch. These misfit dislocations were characterised using TEM diffraction contrast imaging as well high resolution TEM. No dislocations were observed for a thickness of 30 nm being below the critical one for initialising of plastical relaxation. Merely elastical relaxation, i.e., lattice distortion without formation of dislocations took place in the growing material. Whereas, dislocations were found for layer thicknesses above the critical one (100 and 300 nm). The dislocation density exhibited a dependence on the layer thickness as well as on the elastical properties of the material deposited.

Profiles of the Cd composition were received for these (Zn,Cd)Se layers using energy dispersive x-ray spectroscopy after different heat treatment. The composition profiles were fitted by means of a temperature dependent diffusion coefficient. For a fixed temperature the diffusion coefficient was found being independent on the layer thickness, i.e., independent on the density of misfit dislocations. The coefficients amount to about $5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ for 320 °C and to about $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ for 400 °C.

The zero-dimensional CdSe/ZnSe quantum dots (QDs) form via a self-organisation process induced by the lattice mismatch of about 7 %. Only the topmost of three CdSe monolayers redistributes into QD structures. TEM investigations of these structures were carried out in plan view as well as in cross section.

CdSe QDs formed on a 25 nm thick ZnSe buffer layer. Additionally, unwanted dislocations and stacking faults were revealed. Obviously, the buffer layer grew pseudomorphically and plastical relaxation was realised in the QD structure. Whereas, no defects were detected in QD structures grown on an 1 µm thick ZnSe buffer, where the plastical relaxation occurs at the ZnSe/GaAs interface. The height of the QDs amounted to about 2 to 3 nm. Their lateral expansion varied between 5 and 50 nm. Two classes of diffraction contrast features of the individual QD were divided with respect to their inner pattern. The smaller features with no details visible showed a size distribution of 5 to 10 nm and exhibit an area density of about $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Whereas, an area density of about $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ was found for features having a size between 10 and 50 nm with a visible inner pattern. These diffraction contrast features were compared with simulated ones for different shapes of the QDs. The best agreement was noticed for a truncated tetragonal pyramid with [100] edges of the basal plane and with {101} facets.

Additionally, the diffraction contrast features of single QDs were verified by finite element calculations. Specific diffraction conditions were considered utilising the components of the elastic strain of the respective lattice planes.

transmission electron microscopy, molecular beam epitaxy, compound semiconductor, ZnSe, (Zn,Cd)Se, CdSe, interface, diffusion, elastical and plastical relaxation, quantum dot, diffraction contrast simulation, finite element method

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Charakterisierung der II-VI-Halbleiterheterosysteme	11
2.1	Kristallstruktur und Materialkonstanten	11
2.2	Elektronische Eigenschaften	14
2.3	Versetzungen und Stapelfehler in der Zinkblende-Struktur	16
3.	Probenherstellung	21
3.1	Vorbereitung des Substrats für das epitaktische Wachstum	22
3.2	Wachstum der Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE)	23
3.3	Temperung der Proben	25
3.4	Präparation von TEM-Proben	25
4.	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungsverfahren	31
4.1	Wechselwirkung Elektronenstrahl – Probe	32
4.1.1.	Kinematische Beugungstheorie	33
4.1.2.	Dynamische Beugungstheorie	36
4.1.3.	Multi Slice – Algorithmus	40
4.2	Bildentstehung im Elektronenmikroskop	41
4.3	Quantitative Bildauswertung	44
4.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	46
4.4.1.	Entstehung der Röntgenstrahlen	47
4.4.2.	Detektion von Röntgenstrahlung	48
4.4.3.	Auswertung von Röntgenspektren	49
5.	Aufklärung der Defektstruktur der Halbleiterschichtsysteme	53
5.1	Theoretische Beschreibung von ebenen Grenzflächen	53
5.1.1.	Entstehung von Grenzflächendefekten	56
5.1.2.	Zur atomaren Struktur der Grenzflächen	58
5.1.3.	Interdiffusion an der Grenzfläche	60
5.2	Defektanalyse durch Beugungskontrastabbildungen	61
5.2.1.	Defekte an der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht	62
5.2.2.	Defekte an den Grenzflächen der ternären Schicht	66
5.2.3.	Präparationsartefakte	71
6.	Interdiffusion an Grenzflächen von Heterostrukturen	75
6.1	Theoretische Grundlagen der Diffusion	75
6.1.1.	Diffusionsmechanismen in Kristallen	77
6.1.2.	Modellierung der Interdiffusion	78
6.2	EDXS-Untersuchungen	81
6.2.1.	Simulation gemessener Konzentrationsprofile	84
6.2.2.	Voruntersuchungen an der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht	87
6.2.3.	Konzentrationsprofile über die Grenzflächen der ternären Schicht	88
6.3	Quantitative HRTEM-Untersuchungen	98
6.4	Vergleichende Betrachtung von EDXS- und HRTEM-Ergebnissen	101
7.	Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten	105
7.1	Einführende Erläuterungen	105
7.2	Erzeugung der Quantenpunkte	108
7.3	Beugungskontrastuntersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten	110
7.4	HRTEM-Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten	120
7.5	EDXS-Untersuchungen	122
7.6	TEM-Beugungskontrastsimulationen	125
7.7	Analyse der Gitterverzerrung an CdSe-Quantenpunkten	135
8.	Zusammenfassung	147
9.	Publikationsliste	157

1. Einleitung

Nach wie vor sind II-VI-Verbindungshalbleiter mit breiter Bandlücke von großem Interesse für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen, wobei der Entwicklung von lichtemittierenden Dioden und Laserdioden im blauen und blaugrünen Spektralbereich eine spezielle Bedeutung beigemessen wird, insbesondere als intensive Strahlungsquellen zum Beschreiben und Abtasten von optischen Speichermedien. Die im Vergleich zum roten Licht halb so große Wellenlänge des blauen Lichtes ermöglicht es, bei gleich großer Fläche die Speicherdichte zu vervierfachen. Innerhalb der II-VI-Verbindungshalbleiter gehört die Verbindung ZnSe wohl zu den am meisten untersuchten Verbindungen. Die Entwicklung der ersten Laserdiode im blau-grünen Spektralbereich auf der Basis von II-VI-Verbindungen gelang erstmals 1991 [Haase].

Die Einsatzmöglichkeiten von ternären Verbindungen auf der Basis von ZnSe als optisch aktives Material in optoelektronischen Bauelementen für den blaugrünen Spektralbereich erwiesen sich jedoch bisher als beschränkt. Thermisch leichter aktivierbare Versetzungsbildung und Diffusionsprozesse bedingen eine kürzere Lebensdauer dieser Bauelemente im Vergleich zu denen aus Verbindungen von III-V-Halbleitern. Für den blauen Spektralbereich hat sich das GaN wegen der hohen Quantenausbeute und hohen thermischen Belastbarkeit durchgesetzt. Mit ternären Verbindungen, die auf GaN basieren, wird daran gearbeitet, Laserdioden auch für den grünen Spektralbereich herzustellen. Jedoch ist die Defektdichte in diesen Strukturen noch sehr hoch, so daß die auf ZnSe basierenden Bauelemente durchaus konkurrenzfähig sind.

Mit der zunehmenden Beherrschung der Herstellung niederdimensionaler Strukturen, in denen quantenphysikalische Prozesse dominant sind, eröffnen sich zusätzliche Anwendungsgebiete. Je nach Abmessung der Strukturen unterscheidet man zweidimensionale Quantenstrukturen (Quantengraben), eindimensionale Quantenstrukturen (Quantendrähte) und nulldimensionale Quantenstrukturen (Quantenpunkte). Die Quantenpunkte eröffnen schließlich die Möglichkeit, einen LASER auf atomarer Dimension zu konstruieren. Eine Vielzahl von Arbeiten sind in den letzten Jahren zur Herstellung von zwei- bis nulldimensionalen Quantenstrukturen auf der Basis der ZnSe-Mischkristallsysteme $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/(\text{Zn,Mg})\text{Se}/\text{Zn}(\text{S,Se})$ auf GaAs-Substraten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) als auch der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOVPE) publiziert worden (für eine Übersicht s. z.B.: [Bimberg98])

und [Woggon]). Die physikalischen Eigenschaften sowohl von Halbleiterheteroschichten als auch von Quantenstrukturen werden wesentlich durch deren strukturelle Perfektion bestimmt. Für die Aufklärung des Zusammenhanges von Struktur und Eigenschaften nehmen die elektronenmikroskopischen Verfahren wegen ihrer Möglichkeiten der direkten Abbildung von Struktur und Morphologie im Nanometerbereich eine besondere Stellung ein. Dabei kann die Information über die Realstruktur des Festkörpers aus der elektronenmikroskopischen Abbildung bzw. aus dem Beugungsdiagramm gewonnen werden. Zusätzlich besteht durch die Kombination von abbildenden und spektroskopischen Verfahren (energiedispersive Röntgenanalyse – EDXS, Elektronenenergieverlustspektroskopie – EELS, energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie – EFTEM) die Möglichkeit einer chemischen Analyse (bzw. elementspezifischen Abbildung) der interessierenden Objektbereiche von Nanostrukturen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung der Defektstruktur von II-VI-Verbindungshalbleitern unterschiedlicher Dimensionierung, speziell des Systems ZnSe/(Zn,Cd)Se, mit Hilfe elektronenoptischer Verfahren zu leisten. Die Untersuchungen betreffen ein heteroepitaktisches System, welches zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen Anwendung findet. Die Güte dieser Bauelemente wird wesentlich von der Kristallperfektion und den damit eng verknüpften physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Verwachsungspartner bestimmt. Schwerpunkte der Untersuchungen sind:

- die Charakterisierung der Grenzflächenstruktur in Schichtstrukturen des o.g. Systems in Abhängigkeit von der Schichtdicke,
- die Aufklärung der Interdiffusionsvorgänge an den Grenzflächen der Schichtstrukturen,
- die Bestimmung von Geometrie, Struktur und chemischer Zusammensetzung von CdSe/ZnSe-Quantenpunkten.

Eine ausführliche Beschreibung der strukturellen Besonderheiten und der wichtigsten Materialeigenschaften von II-VI-Verbindungshalbleitern erfolgt in Kap. 2. Auf die Verfahren zur Probenherstellung wird in Kap. 3. eingegangen. Für die elektronenmikroskopische Untersuchung des Systems CdSe/ZnSe war es notwendig, geeignete Präparationsverfahren zu entwickeln, die eine artefaktfreie Untersuchung der Realstruktur ermöglichen (Abschn. 3.4). Die zur Untersuchung der Halbleiterproben angewandten elektronenmikroskopischen Untersuchungsverfahren werden in Kap. 4 kurz dargelegt. Neben der Beschreibung des Wechselwirkungsprozesses Elektronenstrahl – Probe (Abschn. 4.1) und des elektronenoptischen Abbildungsprozesses (Abschn. 4.2) werden die Möglichkeiten der quantitativen Bildauswertung (Abschn. 4.3) einerseits und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Abschn. 4.4) andererseits erläutert. Die zur Aufklärung der Defektstruktur der Halbleiterschichtsysteme erforderlichen Grundlagen der Theorie der Grenzflächen (Abschn. 5.1) und der

Beugungskontrastanalyse von Defekten an den Grenzflächen (Abschn. 5.2) werden in Kap. 5. behandelt. Dabei werden die Ergebnisse der Realstrukturuntersuchungen an den Grenzflächen zwischen verschiedenen dicken (Zn,Cd)Se-Schichten und ZnSe erläutert und diskutiert. Unter Anwendung verschiedener abbildender Techniken der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Eigenschaften der Grenzflächen in den Halbleiterschichtstrukturen untersucht. Im Mittelpunkt stehen dabei die Versetzungsbildung und die Morphologie der Grenzflächen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Schichten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten sind aufgrund des Anpassungsproblems der beiden Gitter in Abhängigkeit von der Schichtdicke entweder elastisch verspannt oder plastisch relaxiert, was durch den Einbau von Versetzungen realisiert wird.

Da an den Grenzflächen durch die Änderung der Zusammensetzung ein chemisches Potential vorliegt, kommt es zur Interdiffusion, also zum Austausch von Atomen über die Grenzfläche hinweg. Für den Nachweis des Zusammensetzungsverlaufes im Bereich einer Grenzfläche sind Untersuchungsmethoden mit einer hohen Ortsauflösung notwendig. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS) lassen sich an TEM-Proben Konzentrationsprofile aus einer Reihe von Punktspektren bestimmen, die entlang einer Linie senkrecht zur Grenzfläche gemessen werden. Im Kap. 6. „Interdiffusion an Grenzflächen von Heterostrukturen“ werden die theoretischen Grundlagen der Diffusion in Abschn. 6.1 beschrieben. Eine Übersicht über die ermittelten Konzentrationsprofile sowie über notwendige Auswerteverfahren werden in Abschn. 6.2 gegeben.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit unter den verschiedenen zur Verfügung stehenden Verfahren auch deshalb angewandt, weil in denselben Probenbereichen, in welchen die Konzentrationsprofile ermittelt wurden, auch die strukturelle Perfektion der Grenzflächen im Abbildungsmodus charakterisiert werden konnte.

Zusätzlich werden die mittels EDXS bestimmten Konzentrationsprofile mit den Ergebnissen der Analyse hochaufgelöster TEM- (HRTEM) Aufnahmen des Grenzflächenbereiches hinsichtlich der Änderung der Gitterkonstanten verglichen (Abschn. 6.3, 6.4).

Die Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten (QDs) werden in Kap. 7. dargelegt.¹

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an Quantenpunkten dieses Systems liefern unterschiedliche Angaben hinsichtlich der Größe, der Morphologie, des Aufbaus und der Zusammensetzung der Quantenpunkte. Die vorliegende Arbeit soll einen zusätzlichen Beitrag zur Aufklärung der strukturellen Eigenschaften der Quantenpunkte leisten. Nach einer kurzen

¹ Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 296 *„Wachstumskorrelierte Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiterstrukturen“* durchgeführt.

Beschreibung der Erzeugung von Quantenpunkten (Abschn. 7.2) werden die Ergebnisse der Beugungskontrast-, HRTEM- und EDXS-Untersuchungen (Abschn. 7.3-7.5) mit entsprechenden Simulationsrechnungen für verschiedene geometrische Formen der Quantenpunkte verglichen und diskutiert (Abschn. 7.6). Unter Anwendung der Methode der finiten Elemente (FEM) sollen die zum Beugungskontrast beitragenden Gitterverzerrungen analysiert und auch die Feinstruktur von Beugungskontrastmustern erklärt werden, die durch die Quantenpunkte verursacht werden (Abschn. 7.7).

Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse enthält das Kap. 8.

2. Charakterisierung der II-VI-Halbleiterheterosysteme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Schichtstrukturen halbleitender Verbindungen von Elementen der II. Nebengruppe und Elementen der VI. Hauptgruppe untersucht. Im folgenden Kapitel werden die Kristallstrukturen solcher Verbindungen aufgezeigt, deren elektronische Eigenschaften erläutert und abschließend die möglichen strukturellen Defekte in den Kristallen beschrieben.

2.1 Kristallstruktur und Materialkonstanten

Die Elemente der II. Neben- und der IV. Hauptgruppe des Mendelejewschen Periodensystems gehen zahlreiche Verbindungen ein. Die Verbindungen ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe und die Hochtemperaturphase von CdSe kristallisieren in der Zinkblende-Struktur. In dieser Struktur liegt eine sp^3 -Hybridisierung der Atomorbitale vor, so daß jeweils 4 Kationen tetraedrisch um die Anionen angeordnet sind. Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge ABCABC (siehe Abbildung 1a).

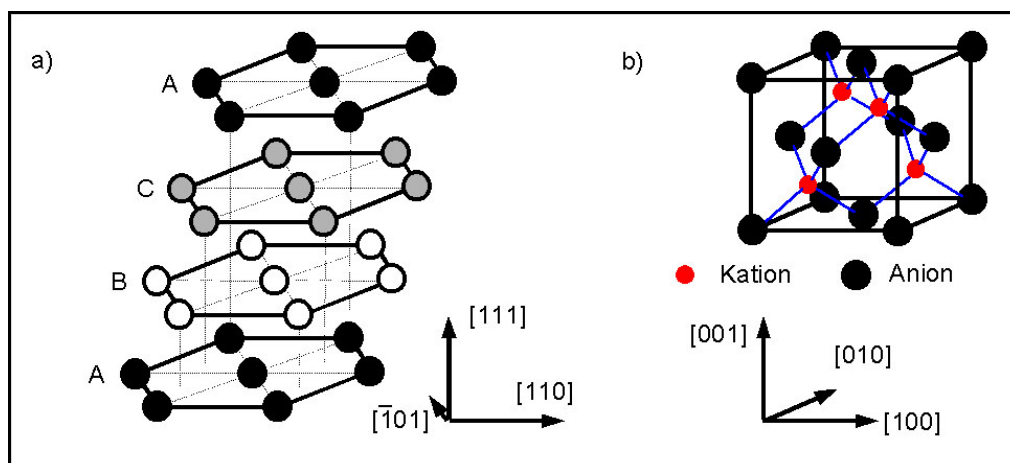


Abbildung 1: Zinkblende-Struktur; a) Stapelfolge nur einer der zwei Atomsorten in [111]-Richtung, b) Elementarzelle

Die einzelnen Schichten A, B und C sind gegenüber der darunterliegenden um den Vektor $1/6 [2,1,1]$ in der (111)-Ebene verschoben. Die am dichtesten gepackten Ebenen sind dabei die (111)-Netzebenen eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Die Kationen besetzen aufgrund ihres Größenverhältnisses zu den Anionen und wegen des Mengenverhältnisses zu den Anionen von 1:1 die Hälfte der tetraedrisch koordinierten Lücken in den Achtelwürfelmitten

der Elementarzelle. Somit entstehen zwei kubisch flächenzentrierte Gitter, die gegeneinander um $\frac{1}{4}$ [111] verschoben sind (siehe Abbildung 1b).

Bei der Änderung der Stapelfolge der am dichtesten gepackten Ebenen von ABCABC nach ABAB erfolgt der Übergang von der kubisch dichtesten zur hexagonal dichtesten Kugelpackung. Wie in der kubischen Struktur besetzen die Kationen die Hälfte der vierfach koordinierten Lücken. Die sich somit ergebende Wurtzit-Struktur ist in Abbildung 2 dargestellt. In dieser Struktur kristallisieren solche Verbindungen wie MgTe, ZnS, CdS und CdSe.

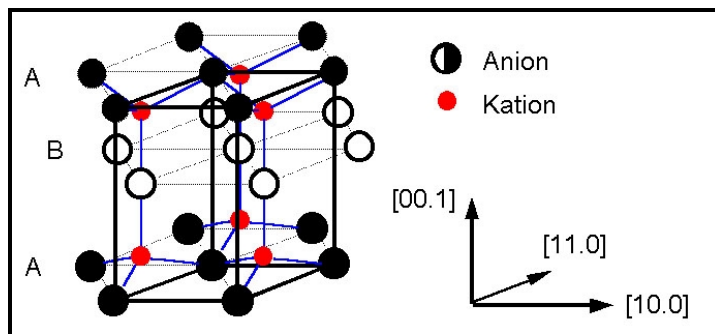


Abbildung 2: Stapelfolge und Elementarzelle der Wurtzit-Struktur

Tabelle 1: Ausgewählte Materialkonstanten binärer II-VI-Verbindungshalbleiter. Zum Vergleich sind die Angaben für GaAs als häufig verwendetes Substratmaterial aufgeführt [Landolt-Börnstein], k.A. - keine Angabe).

		MgSe	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	GaAs
Strukturtyp bei Raumtemperatur (RT)		Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende	Zinkblende
		Wurtzit	Wurtzit	Wurtzit	/	Wurtzit	Wurtzit	/	/
Gitterkonstante a / [Å] bei RT		5,45	5,41	5,667	6,104	5,825	6,081	6,481	5,653
		/	$a = 3,82$ $c = 6,26$	$a = 3,99$ $c = 6,53$	/	$a = 4,13$ $c = 6,71$	$a = 4,30$ $c = 7,01$	/	/
Energiebandlücke E_G / [eV]		4,04	3,72	2,71	2,31	2,54	1,65	1,60	1,30
Elastizitätsmodul E / [10^{10} N/m ²]	C_{11}	k.A.	10,0	8,5	7,1	k.A.	6,7	5,3	11,8
		/	12,3	k.A.	/	9,0	7,4	/	/
	C_{12}	k.A.	6,4	5,0	4,0	k.A.	4,6	3,6	5,4
		/	5,8	k.A.	/	5,0	4,5	/	/
	C_{13}	-	-	-	-	-	-	-	-
		/	k.A.	k.A.	/	4,9	3,9	/	/
	C_{33}	-	-	-	-	-	-	-	-
		/	13,9	k.A.	/	9,5	8,4	/	/
	C_{44}	k.A.	4,5	4,2	3,1	k.A.	2,2	2,0	5,9
		/	2,9	k.A.	/	1,5	1,3	/	/
	C_{55}	-	-	-	-	-	-	-	-
		/	4,5	k.A.	/	1,5	k.A.	/	/
	C_{66}	-	-	-	-	-	-	-	-
		/	3,2	k.A.	/	1,6	1,4	/	/
Stapelfehlerenergie E_{SF} / [mJ/m ²]		k.A.	k.A.	12	16	k.A.	12	k.A.	55

Die Verbindungen ZnS, CdS und CdSe können beide Strukturen realisieren. Bei der höhersymmetrischen kubischen Modifikation handelt es sich um die Hochtemperaturphase und bei der niedersymmetrischen hexagonalen Modifikation um die Niedertemperaturphase.

In der Tabelle 1 sind ausgewählte Materialkonstanten einiger II-VI-Verbindungen aufgeführt. Die binären Verbindungen können untereinander ternäre Verbindungen bilden. Diese dreikomponentigen Systeme stellen unter bestimmten Voraussetzungen lückenlose Mischkristallsysteme dar, dies heißt, daß alle möglichen Zusammensetzungen zwischen den beiden Randgliedern realisiert werden können. Zu den Voraussetzungen gehört, daß die Randglieder im gleichen Strukturtyp kristallisieren, daß sie ähnliche Gitterkonstanten aufweisen und daß sie sich chemisch ähnlich sind. Im Falle der Kristallisation in unterschiedlichen Strukturen kann eine Randkomponente bis zu einem gewissen Prozentsatz in der anderen löslich sein, ohne daß sich der ursprüngliche Strukturtyp ändert. Es besteht die Möglichkeit, daß entweder ein teilweiser Ersatz der Kationen $A_{1-x}B_xC$ oder aber der Anionen $AB_{1-y}C_y$ erfolgt.

Die physikalischen Eigenschaften ternärer Verbindungen sind in vielen Fällen stark an deren Zusammensetzung gekoppelt. Von besonderem Interesse ist dies in der aktuellen Forschung zu den optischen Eigenschaften von halbleitenden Verbindungen. Die Wellenlänge des Lichtes, das bei dem Übergang von Elektronen aus dem angeregten in den stabilen Grundzustand emittiert wird, läßt sich unter anderem über die Zusammensetzung kontrollieren. In der Abbildung 3 sind die Energiedifferenzen zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante (Energiebandlücke E_G) über der Gitterkonstante bei Raumtemperatur für einige II-VI-Verbindungshalbleiter aufgetragen.

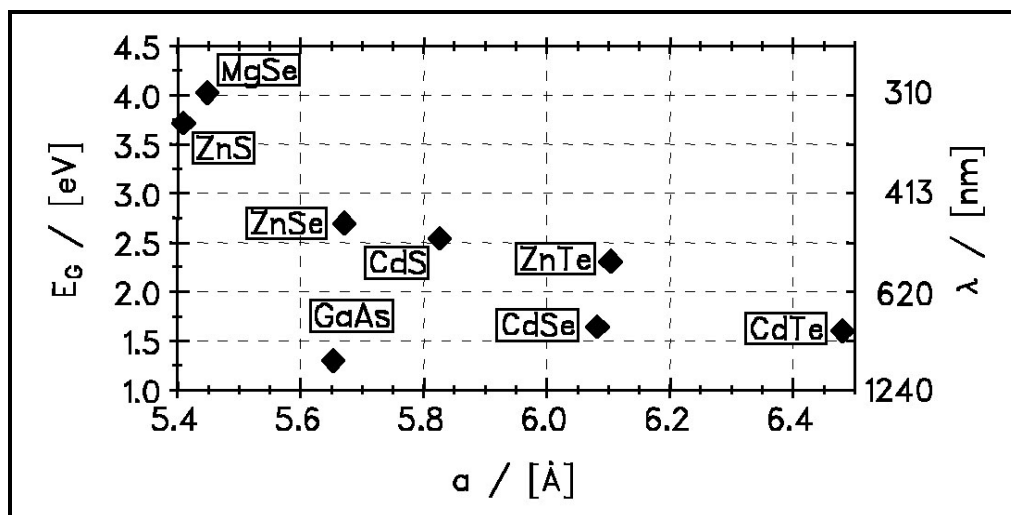


Abbildung 3: Energiebandlücken von II-VI-Verbindungshalbleitern bei Raumtemperatur. GaAs ist zusätzlich wegen seiner Anwendung als Substratmaterial für heteroepitaktische Züchtungsverfahren aufgeführt [Landoldt-Börnstein].

Durch eine geeignete Wahl der Zusammensetzung (zum Beispiel auf der Basis von ZnSe) können mit diesen Verbindungen Schichtstrukturen hergestellt werden, die Licht im blaugrünen oder im blauen Spektralbereich aussenden.

2.2 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern lassen sich anhand ihrer Bandstruktur erklären. Als Beispiel ist in Abbildung 4 die Bandstruktur von ZnSe dargestellt. In dem Diagramm ist die Energie über ausgewählten Richtungen im k-Raum aufgetragen. Wie ZnSe so sind auch alle anderen in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen direkte Halbleiter. Im direkten Halbleiter liegt das Energiemaximum des Valenzbandes im k-Raum auf dem gleichen Punkt Γ wie das Minimum des Leitungsbandes. Elektronen im angeregten Zustand im Leitungsband gehen ohne die Erzeugung von Phononen, also ohne Gitterschwingungen entstehen zu lassen, in den Grundzustand im Valenzband zurück. Im Gegensatz dazu müssen im Falle eines indirekten Halbleiters (z.B. Silizium) Gitterschwingungen angeregt werden, weil das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes an unterschiedlichen Orten im k-Raum liegen. Die direkten Halbleiter besitzen daher eine höhere Effizienz und sind vor allem für optische Anwendungen besser geeignet als die indirekten Halbleiter.

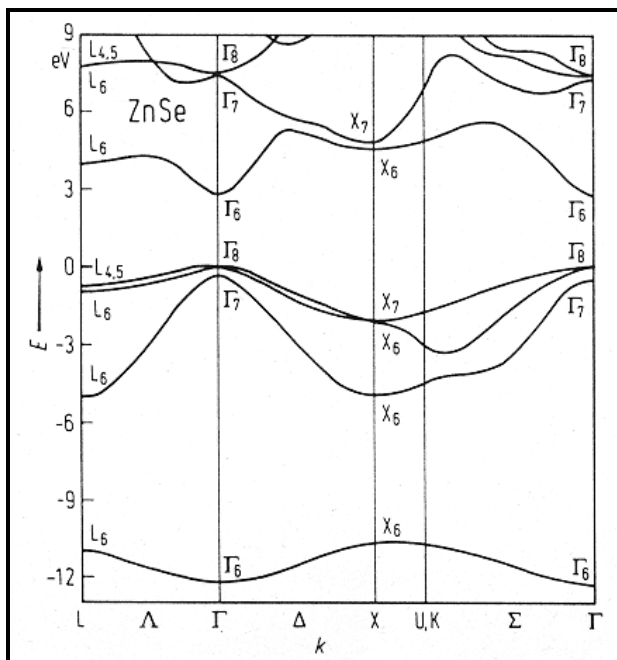


Abbildung 4: Bandstruktur des ZnSe entlang verschiedener Richtungen im k-Raum bei Raumtemperatur [Landoldt-Börnstein]

Die Energiebandlücke ist u. a. eine Funktion der Zusammensetzung und damit der Gitterkonstante. Mit abnehmender Größe der gitterbauenden Anionen von 2,1 Å für Te^{2-} über 1,9 Å für Se^{2-} bis zu 1,7 Å für S^{2-} [Weiss] und gleichzeitig abnehmender Gitterkonstante bei gleichbleibender Kationensorte vergrößert sich die Energiebandlücke (siehe Abbildung 4). Die angegebenen Ionenradien treffen allerdings nur für rein ionogene Verbindungen zu. Die betrachteten Verbindungen weisen zusätzlich einen kovalenten und metallischen Bindungsanteil auf, weswegen das Paulingsche Ionenmodell nicht mehr gültig ist, welches die Ionen als sich gegenseitig nicht durchdringende Kugeln darstellt. Dennoch soll der Ionenradius als Maß für diese Betrachtungen ausreichen.

Die gleiche Abhängigkeit der Energiebandlücke läßt sich auch für die Änderung der Kationenradien finden. Bei den Verbindungen MgSe , ZnSe und CdSe ist die Energiebandlücke für das größte Kation Cd^{2+} (1,0 Å) am kleinsten (1,65 eV) und für das kleinste Kation Mg^{2+} (0,8 Å) am größten (4,04 eV).

Einen tiefgreifenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften haben die Abmessungen des betrachteten Objektes (siehe Abbildung 5).

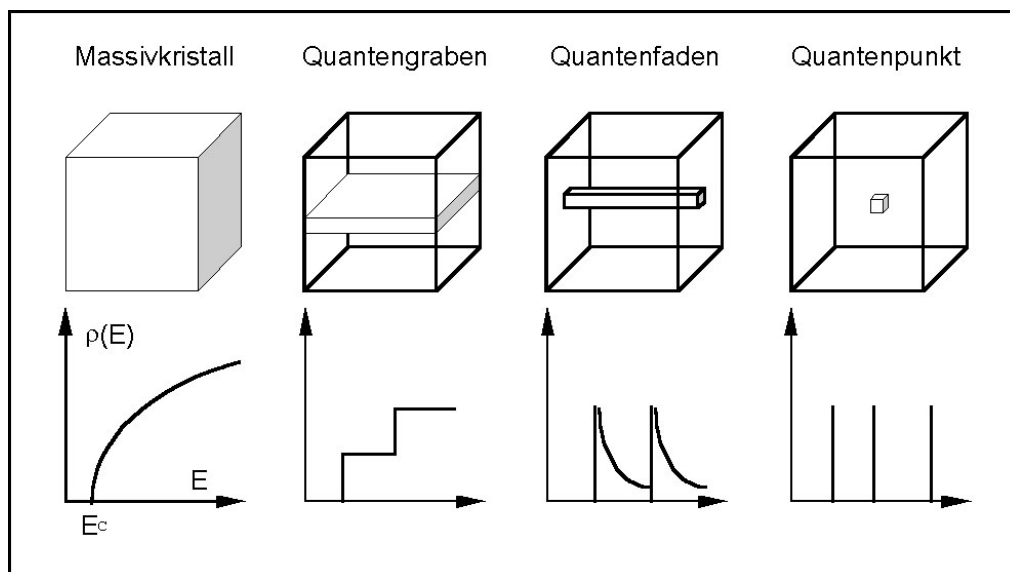


Abbildung 5: Elektronische Zustandsdichten ρ in Abhängigkeit von der Energie E in Objekten mit unterschiedlichen Abmessungen

Im ausgedehnten Volumenkristall besteht der Zusammenhang zwischen der elektronischen Zustandsdichte ρ und der Energie E gemäß:

$$\rho(E) \propto \sqrt{E - E_c} \quad (1)$$

E_c steht dabei für die Energie der Leitungsbandunterkante. Es existiert also eine breites Spektrum möglicher Energien. Reduziert man die Abmessung in einer Dimension auf wenige

Nanometer (Quantengraben), so wird die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger eingeschränkt und es ergibt sich in Energieintervallen eine konstante Zustandsdichte.

$$\rho(E_i) = \text{const.} \quad (2)$$

Die Verkleinerung der Abmessungen in einer zweiten Dimension führt zu einem Quantenfaden. Die elektronische Zustandsdichte in solchen Strukturen läßt sich für einzelne Energiebereiche E_{ij} durch den folgenden Ausdruck beschreiben:

$$\rho(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E - E_{ij}}} \quad (3)$$

Ein Quantenpunkt zeichnet sich schließlich durch die Beschränkung der Abmessungen auf wenige Nanometer in allen drei Raumrichtungen aus. In diesem Fall besitzt die Zustandsdichte von null verschiedene Werte nur für diskrete Energien.

Jedes vom Valenzband ins Leitungsband übergegangene Elektron hinterläßt ein positiv geladenes Loch. Dieser angeregte Zustand wird als Exziton bezeichnet. Je nachdem in welchem Volumen sich das Exziton befindet, ergeben sich unterschiedliche Exzitonenebindungsenergien, die sich bei der Rekombination in unterschiedlichen Wellenlängen des emittierten Lichtes manifestieren. Bei den optischen Bauelementen, die auf Quantenpunkten basieren, wird eine geringe Breite der Energieverteilung der entstehenden elektromagnetischen Strahlung angestrebt. Solch eine Verteilung wird dann erreicht, wenn die Größe und die Zusammensetzung der Quantenpunkte homogen sind.

Zusätzlich sind nur dann hohe Lichtausbeuten zu erwarten, wenn der Anteil von nicht-strahlenden Rekombinationen gering ist. Ursache für diese ohne die Aussendung von Licht ablaufenden Rekombinationen sind vor allem Kristallbaufehler, wie z.B. Versetzungen.

2.3 Versetzungen und Stapelfehler in der Zinkblende-Struktur

Der Charakterisierung von Defekten kommt im Rahmen dieser Arbeit eine große Bedeutung zu, deshalb soll in diesem Abschnitt genauer auf die möglichen Versetzungen in der Zinkblende-Struktur eingegangen werden.

Versetzungen entstehen durch Spannungen im Kristall. Kraftwirkungen können diese Versetzungen zum Gleiten anregen. Während dieses Prozesses können Vervielfachungsmechanismen in Kraft treten, die solange aktiv bleiben, bis die Spannungen abgebaut sind. Die Versetzungsbewegung kann aus gittermechanischen Gründen nur in solchen Ebenen erfolgen, in denen sowohl der Burgersvektor als auch die Versetzungslinie liegen, diese Ebenen sind die Gleitebenen. Reine Schraubenversetzungen können wegen der Parallelität

von Versetzungslinie und Burgersvektor entlang beliebiger Ebenen gleiten. Für das Gleiten von Stufenversetzungen kommen nur wenige Ebenen in Betracht, die unmittelbar an die Kristallstruktur gebunden sind. In der Zinkblende-Struktur sind die $\{111\}$ -Ebenen die Gleitebenen.

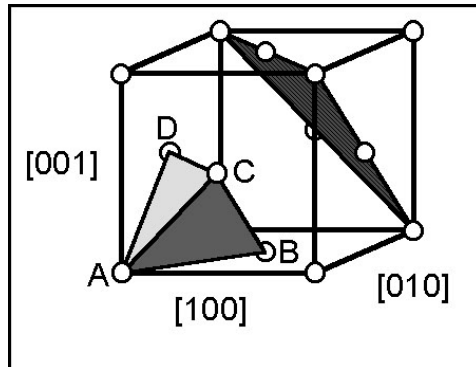


Abbildung 6: Kubisch flächenzentriertes Gitter mit dem eingeschriebenen Thompson-Tetraeder

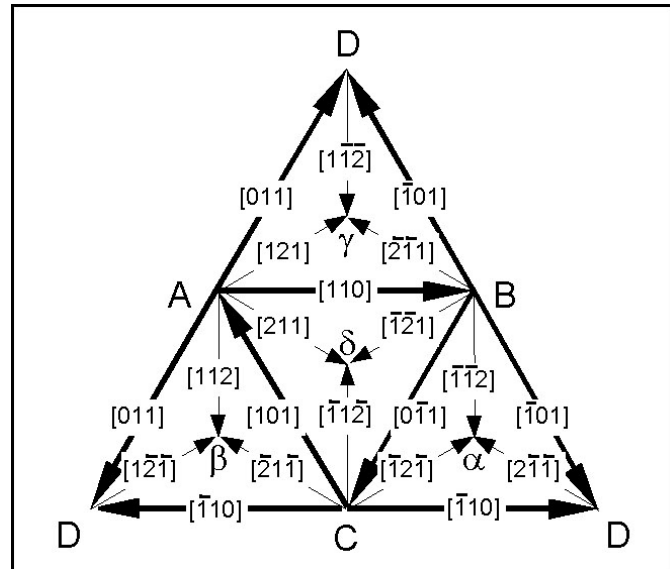


Abbildung 7: Auseinandergefaltetes Thompson-Tetraeder mit den möglichen Burgersvektoren in der Zinkblende-Struktur (dicke Linien: vollständige Versetzungen, dünne Linien: Teilversetzungen)

Zur Veranschaulichung möglicher Burgersvektoren soll das Thompson-Tetraeder herangezogen werden, das, wie in Abbildung 6 dargestellt, dem kubisch flächenzentrierten Gitter eingeschrieben ist [Thompson]. Die Begrenzungsflächen sind $\{111\}$ -Flächen, in denen die Versetzungslinien und die Burgersvektoren gleitfähiger Versetzungen liegen müssen.

Faltet man das Thompson-Tetraeder auseinander, so erhält man das in Abbildung 7 dargestellte Schema. Die Vektoren zwischen den Eckpunkten der Dreiecke (z.B.: AB) entsprechen den Burgersvektoren vollständiger Versetzungen. Die allgemeine Form des Burgersvektors lautet $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Hier entspricht der Burgersvektor einem vollständigen Gittervektor, also der Verschiebung von Atomen auf einen äquivalenten Gitterplatz. Zusätzlich gibt es in der Zinkblende-Struktur stabile Versetzungen, deren Burgersvektoren keinen vollständigen Gittervektoren entsprechen, die sogenannten Teilversetzungen. Die Ursache der Stabilität dieser Versetzungen ist im Zusammenhang zwischen der Energie E einer Versetzung und dem Burgersvektors \vec{b} zu sehen:

$$E \propto |\vec{b}|^2 \quad (4).$$

Die Vektoren zwischen den Tetraederecken und den mit griechischen Buchstaben bezeichneten Flächenmitten (z.B.: $A\beta$) entsprechen solchen stabilen Teilversetzungen. Der Burgersvektor dieser Teilversetzungen beträgt $\frac{1}{6}\langle 211 \rangle$.

Zusätzlich in der Zinkblende-Struktur auftretende Versetzungen besitzen Burgersvektoren von $\frac{1}{6}\langle 111 \rangle$ (z.B.: $A\alpha$) und $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ (z.B.: $\alpha\beta$). Sie sind nicht gleitfähig, da ihr Burgersvektor nicht in der $\{111\}$ -Netzebene liegt.

Die Möglichkeit des Übergangs von vollständigen Versetzungen zu energetisch stabileren Teilversetzungen führt zu Versetzungsreaktionen. Eine typische Versetzungsreaktion ist der Zerfall einer Versetzung AB (vgl. Abbildung 7) in zwei Teilversetzungen $A\delta$ und $A\gamma$. Zwischen den beiden Versetzungslinien entsteht ein Stapelfehler. Verläuft die Versetzungslinie z.B. parallel zur Richtung AC, dann ist die vollständige Versetzung eine 60° -Versetzung, die Versetzung mit dem Burgersvektor $A\delta$ eine 30° -Versetzung und die verbleibende mit dem Burgersvektor $A\gamma$ eine 90° -Versetzung. Die Unterscheidung zwischen diesen Versetzungstypen gelingt anhand der Burgersvektoranalyse oder aber mit Hilfe der Abbildung der atomaren Struktur der Versetzung.

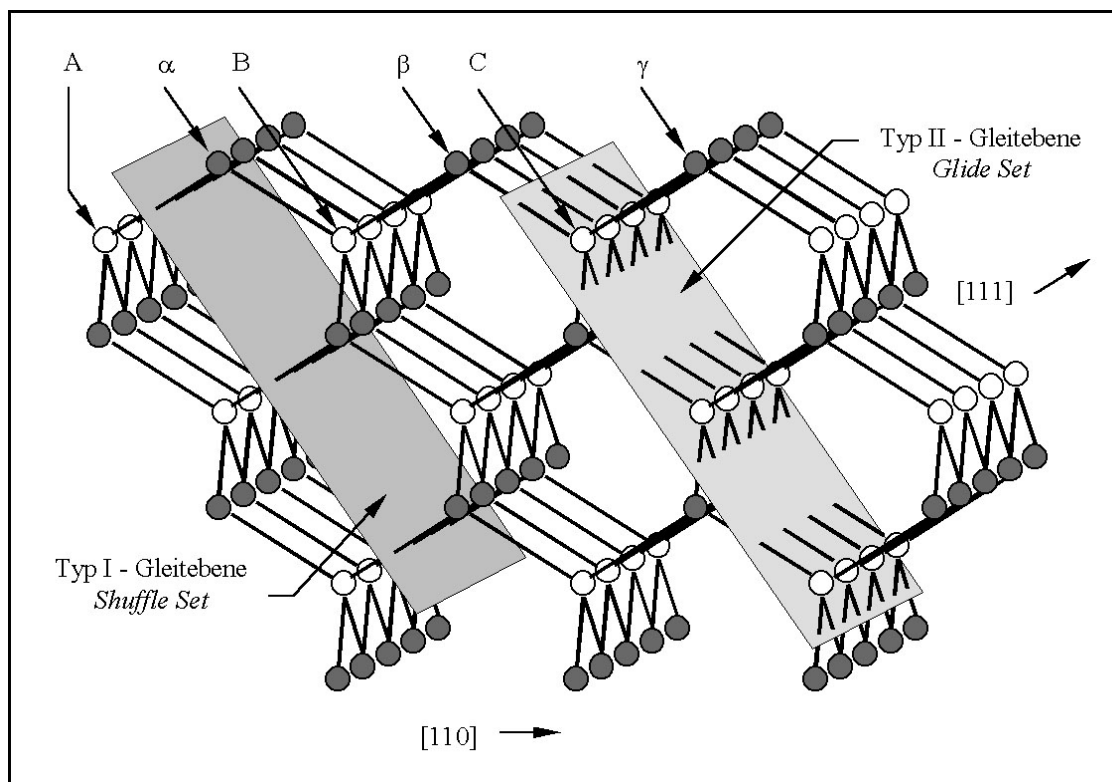


Abbildung 8: Gleitebenentypen in der Zinkblende-Struktur

Für die Versetzungsentstehung zum Abbau von Spannungen in Kristallen besitzen Gleitprozesse eine besondere Bedeutung. Das Gleiten parallel zu den (111)-Gleitebenen der Zinkblende-Struktur kann auf zwei Wegen geschehen. In der Abbildung 8 ist zu sehen, daß entlang der Typ I - Gleitebene nur das Aufbrechen einer Bindung pro Atom erforderlich ist und im Fall der Typ II - Gleitebene 3 Bindungen pro Atom gelöst werden müssen. Versetzungen, die dem Typ I zuzuordnen sind, bezeichnet man als *Shuffle Set* - Versetzungen und solche des Typs II als *Glide Set* - Versetzungen. Das Aufspalten einer perfekten *Glide Set* - Versetzung führt zur Bildung eines Stapelfehlers mit der Schichtenfolge $A\alpha B\beta/A\alpha B\beta C\gamma$. Dagegen entsteht bei der Dissoziation einer *Shuffle Set* - Versetzung die Stapelfolge $A\alpha B\beta C/\beta C\gamma A\alpha$. Die Stapelung $C\beta C$ bedingt ebenfalls einen Stapelfehler, der aber gegenüber dem durch *Glide Set* - Versetzungen gebildeten Stapelfehler energetisch benachteiligt ist. Die Versetzungsgleitung erfolgt somit über die Typ II - Gleitebene, den *Glide Set*.

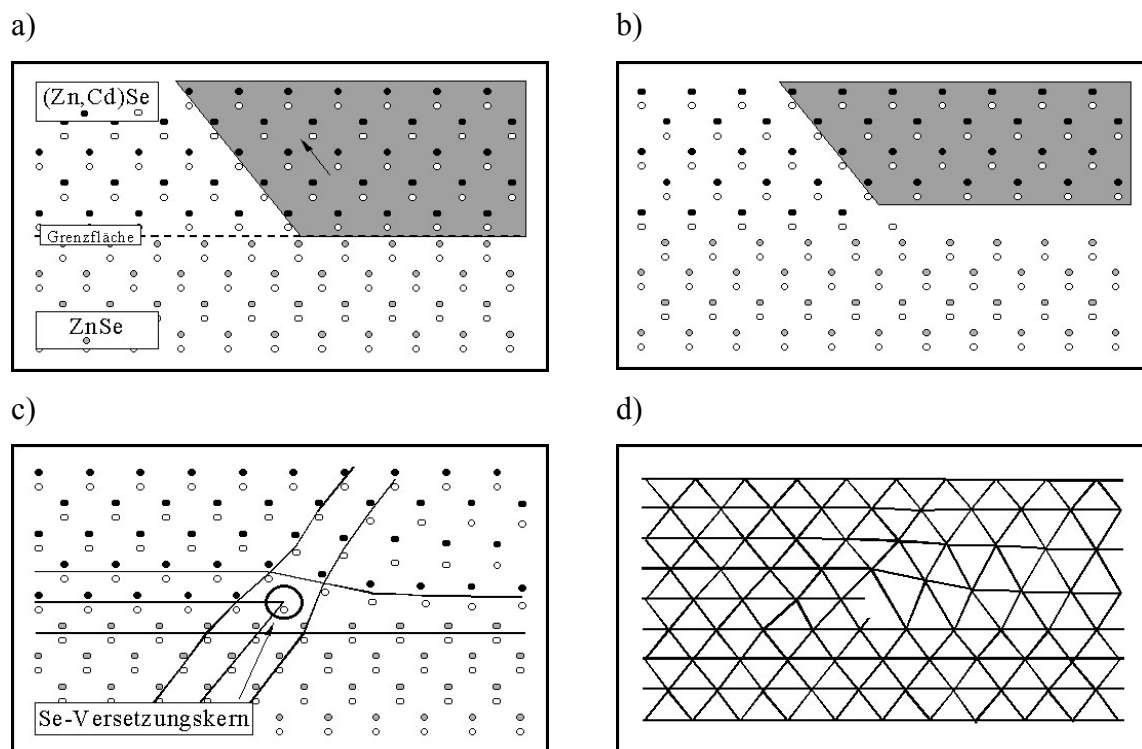


Abbildung 9: Vereinfachtes Modell zur Entstehung einer *Glide Set* - Versetzung an der Grenzfläche ZnSe/(Zn,Cd)Se; a) verspanntes Gitter, b) Gleitprozeß, c) Relaxation und d) schematischer Verlauf der Netzebenen

Die Nomenklatur von Versetzungen in der Zinkblende-Struktur erfolgt durch die Angabe der Richtung der Versetzungslinie, des Burgersvektors, der Art der Gleitebene und schließlich durch die Benennung der Atomsorte, die den Versetzungskern bildet. Im betrachteten System GaAs/ZnSe/(Zn,Cd)Se/ZnSe geschieht der Abbau der Verspannungen durch die Bildung von 60° -Versetzungen. Die Abbildung 9 zeigt modellhaft die Bildung einer solchen Versetzung

mit einem Se-Versetzungskern durch einen Gleitprozeß entlang des *Glide Sets* und ist damit vom Typ II. Der Misfit verursacht Spannungen, da die theoretisch einzunehmenden Gitterpositionen energetisch ungünstig sind (a). Die Spannungen verursachen einen Gleitprozeß entlang des *Glide Sets* (b), und die nachfolgende Relaxation führt zu der in (c) schematisch dargestellten, plastisch relaxierten Gitterstruktur. In Abbildung (d) sind die Netzebenen zur besseren Visualisierung der Versetzung markiert. Die Zn-Se-Ebene endet an einem Se-Atom. Diese Typ II - Versetzung wird auch als α -Versetzung bezeichnet, während die Typ II - Versetzung mit einem Zn-Kern als β -Versetzung gekennzeichnet wird. Für die Unterscheidung, ob es sich um eine α - oder eine β -Versetzung handelt, muß die Richtung der Versetzungslinie bestimmt werden. Versetzungslinien von α -Versetzen verlaufen parallel $[1\bar{1}0]$ und die Versetzungslinien von β -Versetzen parallel $[110]$.

3. Probenherstellung

Das Ziel des epitaktischen Wachstums von ZnSe/(Zn,Cd)Se-Quantengrabenstrukturen ist es, eine möglichst perfekte, defektarme Schicht zu erzeugen. Dazu gibt man ein einkristallines Substrat vor. Das ideale Substrat besitzt den gleichen kristallographischen Strukturtyp, die gleiche Gitterkonstante und die gleichen elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften. Die Verbindung, welche diesen Kriterien immer gerecht wird, ist das Schichtmaterial selbst. Für solch eine ZnSe/ZnSe-Homoepitaxie konnten bisher nur wenige perfekte Substrate und vor allem strukturell perfekte Oberflächen hergestellt werden.²

Als Alternative bietet sich GaAs an. Für diese Materialkombination stimmen zwar die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur sehr gut überein (vgl. Tabelle 2), jedoch existiert eine große Diskrepanz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Demzufolge gibt es ein Anpassungsproblem zwischen beiden Gittern. In einer auf GaAs wachsenden, dünnen ZnSe-Schicht kann der Unterschied der Gitterparameter in Form von elastischer Deformation ausgeglichen werden. Senkrecht zur Wachstumsrichtung wird dabei die Substratgitterkonstante angenommen und in Wachstumsrichtung werden die Abstände gedehnt.

Tabelle 2: Materialparameter von GaAs und ZnSe für das epitaktische Wachstum [Landoldt-Börnstein]

Gitterkonstante GaAs	a_{GaAs}	5,653 Å
Gitterkonstante ZnSe	a_{ZnSe}	5,669 Å
Geometrischer Misfit	f_{geom}	0,28 %
Thermischer Ausdehnungskoeffizient GaAs	α_{therm}^{GaAs}	$6,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Thermischer Ausdehnungskoeffizient ZnSe	α_{therm}^{ZnSe}	$8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Thermischer Misfit ($\Delta T = 300 \text{ K}$)	f_{therm}	32 %

Bei größeren zu wachsenden Schichtdicken von mehr als 100 nm überschreitet die Schichtdicke einen bestimmten, kritischen Wert, bei dem die in der Schicht gespeicherte Deformationssenergie größer ist als jene Energie, die für die Bildung von

² Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiter-Heterostrukturen wurden im Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Henneberger durch Dr. J. Griesche und Dr. M. Rabe hergestellt.

Gitterfehlpassungsversetzungen (*Misfit*-Versetzungen) notwendig ist. Ein plastischer Relaxationsprozeß setzt ein. Auf den Entstehungsprozeß der Versetzungen und die Größe der kritischen Schichtdicke wird im Kapitel 5 eingegangen. Die Bildung von Gitterfehlpassungsversetzungen führt gleichzeitig zu einer erhöhten Versetzungsdichte in der wachsenden Schicht. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich jedoch die Konzentration der Versetzungen wieder so weit, daß die entstehende Oberfläche weitgehend versetzungsfrei und damit für ein weiteres strukturell perfektes Wachstum geeignet ist.

Es stehen also zwei Wege für die Erzeugung strukturell perfekter Schichten zur Verfügung: das pseudomorphe Wachstum elastisch verspannter sehr dünner Schichten oder das idiomorphe Wachstum einer plastisch relaxierten Pufferschicht mit dem anschließenden Wachstum des Schichtsystems.

3.1 Vorbereitung des Substrats für das epitaktische Wachstum

Das (001)-orientierte GaAs-Substrat wird aus Massivkristallen erzeugt, die im *Gradient Freezing*-Verfahren (spezielles Wachstumsverfahren aus der Schmelze) in hoher struktureller Perfektion mit einer sehr niedrigen Versetzungsdichte $\rho_{Dist.} < 10^4 \text{ cm}^{-2}$ hergestellt werden. Das Substratmaterial ist kommerziell erhältlich und wird im allgemeinen im sogenannten *epi-ready*-Zustand zur Verfügung gestellt. Die Oberfläche dieser etwa 500 μm dicken Scheiben ist chemomechanisch poliert und besitzt einen wenige Nanometer dicken oxidischen Überzug. Das *epi-ready*-Substrat wird ohne spezielle Vorbehandlungen in die Züchtungsapparatur eingesetzt. Dort unterzieht man dieses einer thermischen Behandlung, bei der die Oxidschicht desorbiert wird. Bei der Molekularstrahlepitaxie (*Molecular Beam Epitaxy*-MBE) von III-V-Verbindungen besteht die Möglichkeit, homoepitaktisch GaAs auf das GaAs-Substrat aufzuwachsen. Dadurch erhält man bei entsprechend günstigen Wachstumsbedingungen eine atomar glatte Oberfläche als Ausgangszustand für das Wachstum. Diese Variante wird jedoch in MBE-Anlagen, die für das Wachstum von II-VI-Verbindungen vorgesehen sind, nicht angewendet, um Verunreinigungen zu vermeiden. In diesem Fall wird ausschließlich eine thermische Desorption des Oxids durchgeführt. Der Zustand der Substratoberfläche läßt sich mit Hilfe von RHEED- (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) Untersuchungen *in-situ* kontrollieren. Es können dadurch Aussagen über die Rauigkeit der Oberfläche und über Rekonstruktionen gemacht werden. Am Ende des Desorptionsprozesses zeigt das RHEED-Beugungsbild stabförmige Reflexe, die nur an einer atomar glatten Oberfläche auftreten. In den stabförmigen Reflexen ist ein punktförmiges Maximum zu verzeichnen, was auf eine teilweise aufgerauhte Oberfläche hinweist. Die zwischen den Beugungsreflexen auftretenden

Zusatzreflexe lassen den Schluß auf eine (4 x 3)-Rekonstruktion der Oberfläche zu, wobei u.a. eine Abhängigkeit der Oberflächenrekonstruktion von der Zusammensetzung des Restgases zu verzeichnen ist.

3.2 Wachstum der Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Die Wachstumsmethode MBE verwendet Gasströme von Molekülen derjenigen Elemente, die in der zu wachsenden Verbindung enthalten sind. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist dabei größer als die Abmessung der Wachstumskammer. Solche Teilchenstrahlen können nur unter Ultrahochvakuum (UHV) -Bedingungen erzeugt werden. Die in hoher Reinheit vorliegenden Ausgangsstoffe werden in Effusionszellen verdampft. Mit Hilfe der Heiztemperatur der Zellen läßt sich für jedes Element ein bestimmter Gasdruck einstellen. Ein wichtiger Parameter bei der Einstellung der Zusammensetzung des zu wachsenden Materials stellt das Verhältnis der Gasdrücke der Substanzen dar. Zusätzlich läßt sich das Wachstum durch Blenden (*Shutter*) beeinflussen, die sich vor den Effusionszellen befinden. Es ist möglich, durch Schließen ein oder mehrerer *Shutter* das Wachstum zu unterbrechen, um beispielsweise Umordnungsvorgänge auf der Oberfläche zu ermöglichen.

Ein weiterer wichtiger Parameter für das kontrollierte Wachstum von Epitaxieschichten ist die Substrattemperatur, wobei für jede zu wachsende Verbindung ein optimaler Wert gefunden werden kann. Im Falle des Wachstums von ZnSe liegt diese Temperatur zwischen 310 °C und 320 °C. Im Molekularstrahl liegen sowohl einzelne Atome (Zn und Cd) als auch Moleküle vor (Se_x). Die Moleküle können beim Auftreffen auf dem Substrat in die einzelnen Atome zerfallen. Auf dem Substrat findet eine Oberflächendiffusion statt, bis die Atome am energetisch günstigsten Platz eingebaut werden. Bei zu niedriger Temperatur ist der Diffusionsprozeß behindert, so daß die Oberfläche aufräumen kann. Bei zu hoher Substrattemperatur ist die Desorptionsrate zu hoch und damit die Wachstumsrate zu gering.

Eine sehr gute Beobachtungsmöglichkeit des Wachstumsverlaufes ist die Kontrolle der Intensitäten ausgewählter RHEED-Reflexe. Griesche et al. konnten zeigen, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Morphologie der gewachsenen Monolage und der Intensitätsprofil des 00-Stabes besteht [Griesche]. Zusätzlich durchläuft die Intensität während des Wachstums einer Monolage ein Maximum und ein Minimum (RHEED-Oszillation). Damit steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dessen Hilfe es möglich ist, Schichten mit einer definierten Anzahl Monolagen zu wachsen.

Im Zuge der Untersuchungen zu RHEED-Oszillationen wurde weiterhin gefunden, daß sich die Amplitude nach einigen Monolagen so verringert, daß eine eindeutige Zuordnung eines

Intensitätsextremums nicht mehr möglich ist. Während einer Wachstumspause erhöht sich die Intensität des Reflexes wieder deutlich und ein neuer Wachstumszyklus unter definierten Bedingungen kann begonnen werden. Dieses Verfahren wird als *phase-locked*-Epitaxie bezeichnet [Hoffmann95]).

Der prinzipielle Aufbau der Schichtstrukturen ist in Abbildung 10 skizziert. Das als Substratmaterial gewählte GaAs besitzt eine im Rahmen der Toleranz von $\pm 0,1^\circ$ liegende (001)-Orientierung. Die Dicke der ZnSe-Pufferschicht beträgt in jedem Fall 1000 nm, um für das Wachstum der aktiven (Zn,Cd)Se-Schicht eine defektfreie Oberfläche zur Verfügung zu stellen. Die Dicke der aktiven Schicht beträgt in der ersten Probe 30 nm und liegt damit unterhalb der kritischen Schichtdicke. Die zweite Probe besitzt eine 100 nm dicke Schicht, die wenig oberhalb des kritischen Dickenwertes liegt. Die Dicke der (Zn,Cd)Se-Schicht in der dritten Probe übersteigt mit 300 nm die kritische Schichtdicke um ein Vielfaches. Alle drei Proben sind mit einer 300 nm dicken ZnSe-Schicht abgedeckt. Die Schichtdickenangaben basieren auf der Anzahl von RHEED-Oszillationen.

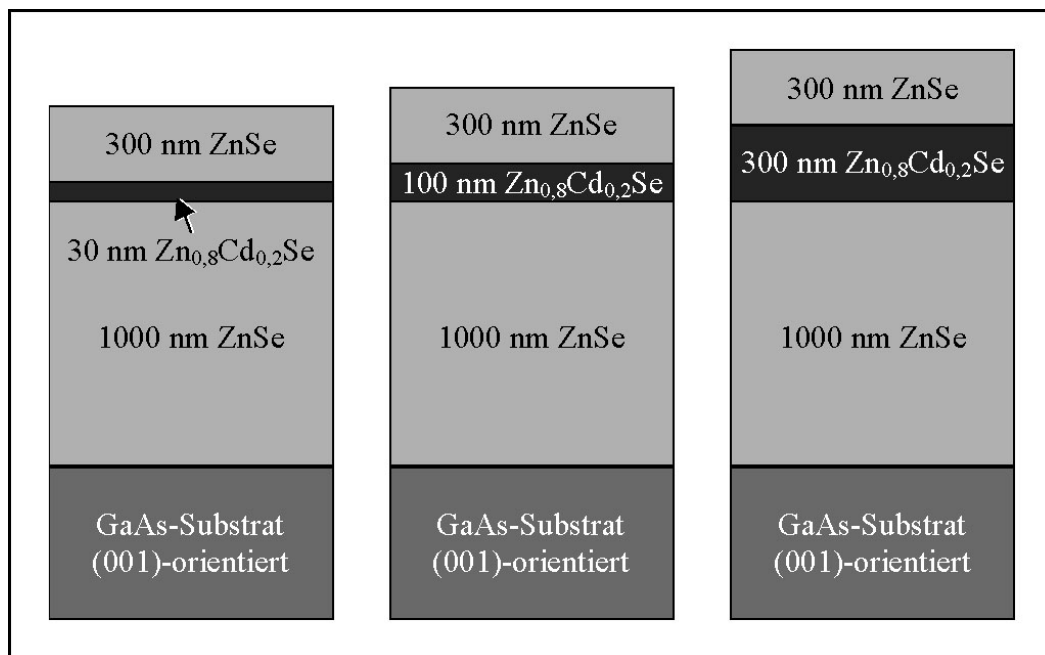


Abbildung 10: Aufbau der MBE-gewachsenen Schichtstrukturen

Der Aufbau der Proben, die Gegenstand der Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten sind, wird im Kapitel 7 beschrieben.

3.3 Temperung der Proben

Die thermische Stabilität der Grenzflächen ZnSe/(Zn,Cd)Se und (Zn,Cd)Se/ZnSe soll anhand des Vergleiches zwischen ungetemperten und unter verschiedenen Bedingungen getemperten Proben untersucht werden.

Die thermische Behandlung wurde im Anschluß an das MBE-Wachstum und noch vor der TEM-Präparation in einem Muffelofen durchgeführt. In solch einem Ofen kann innerhalb eines großen Volumens ein flaches Temperaturprofil eingestellt werden, so daß für alle Proben die gleichen Bedingungen gegeben sind. Dadurch lassen sich mehrere Proben gleichzeitig tempern. Zur Verhinderung einer Reaktion mit dem Luftsauerstoff wurden die Proben in einer Quarzglasampulle eingeschlossen, in der sich zusätzlich zur Probe etwas ZnSe-Pulver als Grundkörper befand (siehe Abbildung 11). Das Pulver diente als Quelle für einen Zn/Se-Gegendruck, der das Abdampfen von Zn und Se aus der Probe während der thermischen Behandlung verhindern sollte. Vor dem Verschließen der Ampulle erfolgten mehrfache Flutungen mit chemisch inertem Argon, so daß oxidische Reaktionen weitestgehend ausgeschlossen werden konnten. Die Parameter Temperatur und Zeit für die Experimente wurden anhand von Simulationen festgelegt. Die dafür zugrunde gelegten Berechnungen und die schließlich verwendeten Werte sind im Abschnitt 6.1.2 "Modellierung der Interdiffusion" aufgeführt.

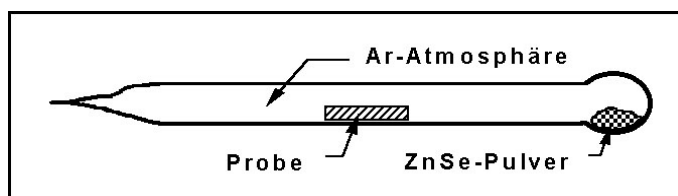


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Temperampulle. Die Probe und das ZnSe-Pulver sind räumlich getrennt unter Ar-Atmosphäre in einer Quarzglasampulle angeordnet.

Am Ende der Versuche erfolgte jeweils eine Temperaturabsenkung auf Raumtemperatur innerhalb von wenigen Sekunden durch Eintauchen der Ampulle in etwa 20 °C warmes Wasser.

3.4 Präparation von TEM-Proben

Die Untersuchung der Eigenschaften von Grenzflächen, wie z.B. deren strukturelle Perfektion oder das Konzentrationsprofil in Wachstumsrichtung, erfordert eine Präparation der Proben bis zur Elektronenstrahltransparenz im Querschnitt, d.h. senkrecht zu den Grenzflächen. Sollen dagegen die Verteilung, die Anordnung oder auch der Charakter von *Misfit*-Versetzungen in einer Grenzfläche ermittelt werden, so ist eine planare Präparation durchzuführen,

bei der die Probe senkrecht zu den Grenzflächen gedünnt wird. In vielen Arbeiten werden dafür die unterschiedlichsten Vorgehensweisen beschrieben ([Goodhew], [Barna92], [Cullis], [Alani], [Strecker], u.a.).

Für die Auswahl der Vorgehensweise bei der Querschnittspräparation wurden die folgenden Varianten in Betracht gezogen: Im allgemeinen wird eine Kombination von mechanischer Vorpräparation und Ionenstrahldünnen angewendet. Als weitere Möglichkeiten könnten noch das Spalten oder auch das naßchemische Dünnen genutzt werden. Das ausschließliche Spalten senkrecht zur (001)-Oberfläche der Probe bedingt einen Keilwinkel von 90° , damit steht nur ein sehr kleiner durchstrahlbarer Bereich zur Verfügung, der eine großflächige Betrachtung der Grenzflächen verhindert. Gegen das chemische Dünnen spricht, daß die Proben aus Schichten unterschiedlicher Substanzen nämlich: GaAs, ZnSe, (Zn,Cd)Se bestehen. Aufgrund der Abhängigkeit der Abtragsrate von der chemischen Zusammensetzung ist im letztlich interessanten Bereich keine homogene Probendicke zu erreichen.

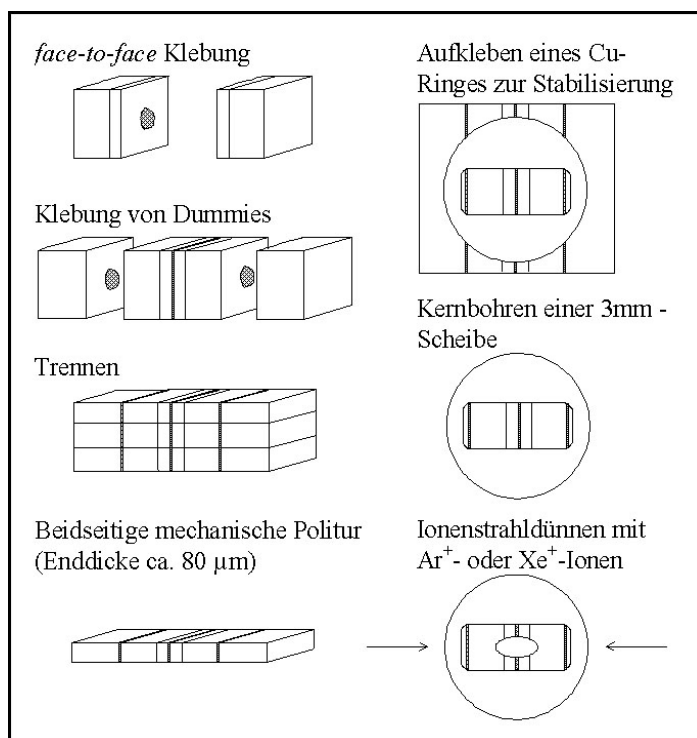


Abbildung 12: TEM-Querschnittspräparation ohne Muldenschleifen

Demzufolge wurde eine mechanische Präparation gefolgt vom Ionenstrahldünnen durchgeführt, wie sie in Abbildung 12 dargestellt ist. Der Vorteil dieses Ablaufs ist, daß die mechanische Präparation, bei der Störungen bis in eine Tiefe von etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ entstehen können [Hähner], den letztlich durchstrahlbaren Bereich nicht beeinflusst. Die geringe Härte des ZnSe-Kristalls (Knoop-Härte: 150 kg/mm^2) birgt die Gefahr in sich, daß schon durch geringe Krafteinwirkungen Defekte erzeugt werden, so daß der ursprüngliche Zustand (*as-grown*) der

Probe nicht mehr vorliegt. Der Nachteil der großen Startdicke von etwa 80 μm ist jedoch die sehr lange Bearbeitungszeit von etwa 20 h mit dem Ionenstrahl unter den in Die azimuthale Einstrahlrichtung wurde während des Pendelns senkrecht zur Klebelinie gewählt. Aufgrund der unterschiedlichen Abtragsraten der chemisch verschieden zusammengesetzten Schichten in der Probe und auch des Klebers entstünden bei fortgesetzter Vollrotation oder dem Pendeln um die Richtung der Klebelinie Stufen, insbesondere an den Grenzflächen.

Tabelle 3 aufgeführten Standardbedingungen. Während des Ionenstrahldünnens kommt es zu einer nicht zu vernachlässigenden Probenerwärmung ([Bahnck], [Kirmse93]). Dabei besteht die Möglichkeit, daß ein Tempersschritt unter nicht zu definierenden Bedingungen abläuft.

Als Alternative zu dieser Vorgehensweise kann eine zweite Präparationsmethode angewendet werden, welche eine geringere Probendicke vor dem Ionenstrahldünnen zuläßt. Die wesentlichen Schritte entsprechen dem von der Firma GATAN ([Alani]) für eine Querschnittspräparation empfohlenen Verfahren (vgl. Abbildung 13). Durch mechanisches Schleifen und Polieren werden beidseitig Mulden erzeugt. Es ergibt sich jedoch das Problem, daß die Probe bei der Bearbeitung auf der zweiten Seite hohl liegt, wobei die Probe zerstört werden kann. Deshalb war es notwendig, die Vorgehensweise beim Muldenschleifen zu modifizieren.

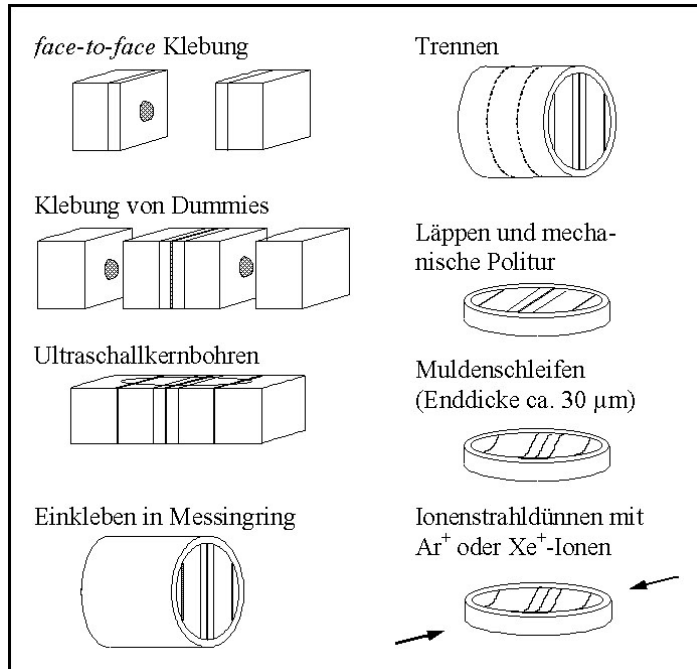


Abbildung 13: TEM-Querschnittspräparation mit Muldenschleifen

Die Probe wird demnach während der mechanischen Vorpräparation auf der einen Seite geläppt und mechanisch poliert und auf der Rückseite planparallel nur geläppt. Die Enddicke beträgt etwa 100 μm . Zum Muldenschleifen wird die Probe mit der polierten Seite nach unten

aufgeklebt und bis zu einer Muldentiefe von etwa 60 μm mit Hilfe eines Metallrades und einer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Suspension (Körnung 1 μm) geläppt. Anschließend erfolgt eine Politur unter Verwendung eines Filzrades und wiederum mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Suspension mit einer Körnung von 0,5 μm . Das Filzrad darf dabei nicht auf der Probe aufsetzen. Der Poliervorgang wird also nur durch das Streichen der Suspension über die Probe hinweg realisiert. In einem weiteren Arbeitsschritt wird die Probe umseitig aufgeklebt und bis zum Entstehen einer flachen Mulde poliert. Die Probendicke beträgt nach diesem Prozeß noch etwa 30 μm .

Die Erkenntnisse bezüglich dieser günstigsten Vorgehensweise wurden erst im Verlauf der Arbeiten gewonnen. Die Proben des Systems $\text{ZnSe}/(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{ZnSe}$ zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Grenzflächen sind noch nach der Methode ohne Muldenschleifen präpariert worden. Für die CdSe/ZnSe -Quantenpunkt-Proben wurde das Verfahren mit Muldenschleifen gewählt.

Der letzte Schritt der TEM-Querschnittspräparation besteht im Ionenstrahldünne. Das Ziel ist dabei die Erzeugung eines Loches in der Probe, an dessen Rand elektronenstrahltransparente Bereiche vorliegen. Für das Ionenstrahldünne wurde die Anlage RES 010 (Firma BALTEC) genutzt. Die wichtigsten Parameter für den Materialabtrag und die Qualität der gedünnten Probe sind die Beschleunigungsspannung für die Ionen, die Ionensorte, die Rotation der Probe, der Winkel zwischen Ionenstrahl und Probenoberfläche und die einseitige oder beidseitige Bearbeitung mit den zur Verfügung stehenden zwei Ionenkanonen.

Der wesentliche Aspekt bei der Wahl der Beschleunigungsspannung für die Ionen ist die Gefahr von Artefakten wie z. B. Amorphisierung der Oberfläche ([Cullis], [Ivey], [Winterbon]) und die Bildung von Versetzungsschleifen mit Radien von etwa wenigen Nanometern ([Wang95] u.a.). Die Dicke der amorphisierten Schicht läßt sich im Falle von GaAs und von ZnSe durch die Verwendung von Xe^+ -Ionen reduzieren, die einen größeren Radius als die Ar^+ -Ionen und damit eine geringere Eindringtiefe besitzen [Winterbon]. Zusätzlich führt die Verminderung der Beschleunigungsspannung für die Ionen von anfänglich 5 kV auf letztlich 0,7 kV zur Verringerung der Dichte von Präparationsartefakten [Wang95]. Dieser Arbeit folgend wurde ein Bearbeitungsregime gewählt, das in der Die azimuthale Einstrahlrichtung wurde während des Pendelns senkrecht zur Klebelinie gewählt. Aufgrund der unterschiedlichen Abtragsraten der chemisch verschieden zusammengesetzten Schichten in der Probe und auch des Klebers entstünden bei fortgesetzter Vollrotation oder dem Pendeln um die Richtung der Klebelinie Stufen, insbesondere an den Grenzflächen.

Tabelle 3 zusammengefaßt ist.

Die azimutale Einstrahlrichtung wurde während des Pendelns senkrecht zur Klebelinie gewählt. Aufgrund der unterschiedlichen Abtragsraten der chemisch verschieden zusammengesetzten Schichten in der Probe und auch des Klebers entstünden bei fortgesetzter Vollrotation oder dem Pendeln um die Richtung der Klebelinie Stufen, insbesondere an den Grenzflächen.

Tabelle 3: Ablauf des Ionenstrahldünnens mit der RES 010

U / [kV]	I / [mA]	θ / [°]	τ / [min]	ρ / [°]
5,0	1,0	10	60	360
5,0	1,0	10	bis Loch	± 20
5,0	1,0	10	Locherweiterung	± 20
4,0	0,6	10	10	± 20
3,0	0,6	10	10	± 20
2,0	0,6	10	15	± 20
1,4	0,6	10	15	± 20
0,7	0,3	10	20	± 20

ρ - Azimut der Probenrotation (± 20 steht für azimutales Pendeln der Probe um einen Winkel von 40°).

τ - Bearbeitungszeit

U - Beschleunigungsspannung

I - Ionenstrom

θ - Bearbeitungswinkel

Der Bearbeitungswinkel θ zwischen Ionenstrahl und Probenoberfläche besitzt einen starken Einfluß auf die Oberflächenmorphologie der gedünnten Probe. Barna fand das Optimum für eine effiziente Oberflächenglättung zwischen $0 < \theta \leq 10^\circ$ [Barna91]. Für die Bearbeitung der Proben wurde für θ ein Wert an der Obergrenze dieses Bereiches gewählt, da zur Minimierung der Gefahr einer unbeabsichtigten zusätzlichen Temperung eine möglichst kurze Bearbeitungszeit angestrebt wurde. Zur Beschleunigung des Ionendünnprozesses trägt ebenfalls die beidseitige Bearbeitung bei. Ein wichtiger zusätzlicher Aspekt ist dabei, daß nach Entstehung des Loches eventuell abgelagertes Material auf der Probenrückseite sofort wieder durch den dort bearbeitenden Ionenstrahl abgetragen wird.

Zur TEM-Präparation planarer Proben eignen sich unter Berücksichtigung der Dicke der abgeschiedenen Schichten zwei Verfahren. Im vorliegenden Fall bestehen die Proben aus einem etwa $450\text{ }\mu\text{m}$ dicken GaAs-Substrat und den darauf gewachsenen Schichten von II-VI-Verbindungshalbleitern. Liegt eine ZnSe-Pufferschicht von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Dicke vor, dann reicht es nicht, das GaAs-Substrat auf chemischem Weg wegzulösen, da die Elektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV nur durch eine maximal 500 nm dicke ZnSe-Probe gelangen können. In diesem Fall ist eine mechanische Vorpräparation erforderlich, die

substratseitiges planparalleles mechanisches Dünnen und Muldenschleifen bis auf eine Enddicke von ca. 40 μm beinhaltet (siehe Abbildung 14). Das Ionenstrahldünnen mit einer sehr niedrigen Energie der Xe^+ -Ionen von etwa 3 keV bis zur durchstrahlbaren Dicke schließt die Präparation ab.

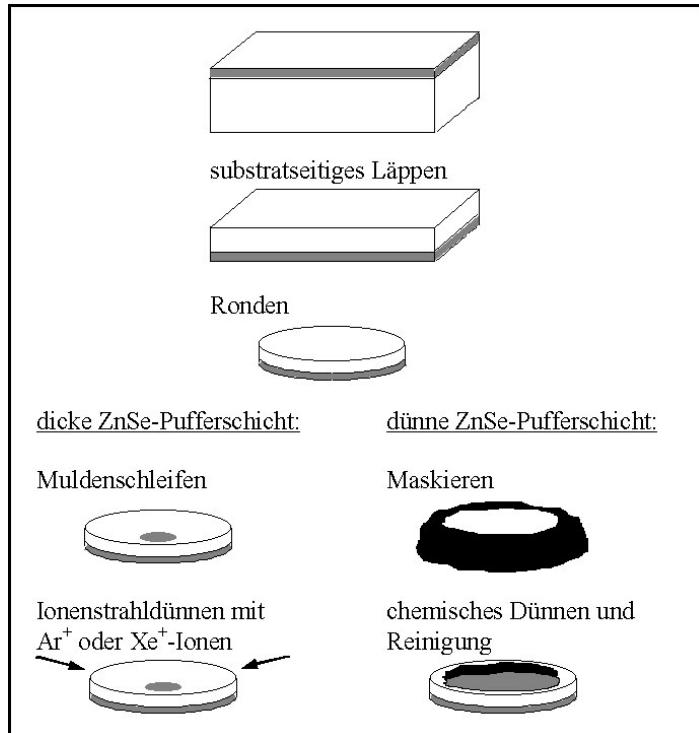


Abbildung 14: Planare TEM-Präparation von Schichtstrukturen

Die Proben mit sehr dünn ($< 100 \text{ nm}$) auf das GaAs-Substrat aufgewachsenen Schichten bieten den Vorteil, die planare Präparation auf naßchemischem Weg durchführen zu können (siehe Abbildung 14). Jedoch ist auch dafür eine substratseitige, mechanische Vorpräparation auf eine Enddicke von ca. 100 μm notwendig, um die mögliche Aufrauhung durch den chemischen Abtrag nicht dominant werden zu lassen. Noch geringere Probendicken als 100 μm sind nicht sinnvoll, da gleichzeitig eine genügend hohe Stabilität der Probe für den weiteren Umgang gewährleistet sein muß. Die Formatierung auf einen Durchmesser von 3 mm erfolgt durch Ronden. Für das anschließende chemische Dünnen wird die Probe aufgeklebt und am Rand maskiert, so daß dieser Bereich durch die Polierlösung nicht angegriffen wird. Bei dem Poliervorgang wird nur das GaAs aber nicht das ZnSe angegriffen, so daß der Abdünnprozeß an der Grenzfläche GaAs/ZnSe endet. Das Resultat dieses Schrittes ist eine freistehende ZnSe-Schicht.

4. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungsverfahren

Die Wechselwirkungen von Elektronen mit den Atomen eines Kristalls bieten zahlreiche Möglichkeiten, Informationen über das Probenmaterial zu erhalten. Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden kurz erläutert, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen. Umfangreiche und anschauliche Darstellungen sind in Standardwerken der Elektronenmikroskopie zu finden (s. z.B.: [Bethge], [Cowley75], [Reimer], [Spence], [Williams]).

Die Untersuchungen wurden überwiegend an einem HITACHI H-8110 durchgeführt (LaB₆-Katode, Beschleunigungsspannung: $E_0 = 200$ kV, Punktauflösungsvermögen: $d_r = 2,3$ Å und Auflösungsvermögen für Netzebenenabstände: $d_{r,NE} = 1,5$ Å).

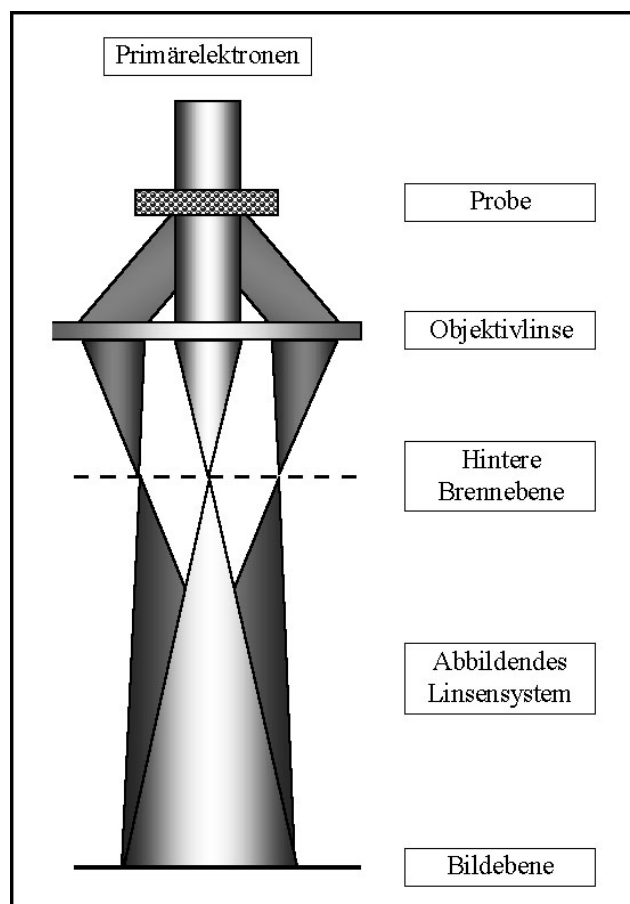


Abbildung 15: Prinzipieller Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop

In der Abbildung 15 ist der prinzipielle Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop schematisch dargestellt. In den folgenden Abschnitten sollen die wesentlichen Schritte der

Bildentstehung im Elektronenmikroskop, d.h. des Wechselwirkungsprozesses Elektronenstrahl – Probe einerseits und des elektronenoptischen Abbildungsvorganges andererseits, beschrieben werden.

4.1 Wechselwirkung Elektronenstrahl – Probe

Im Elektronenmikroskop trifft eine Elektronenwelle auf das periodische Potential des Kristallgitters. Dabei finden zahlreiche Streuprozesse statt, die in der Abbildung 16 skizziert sind.

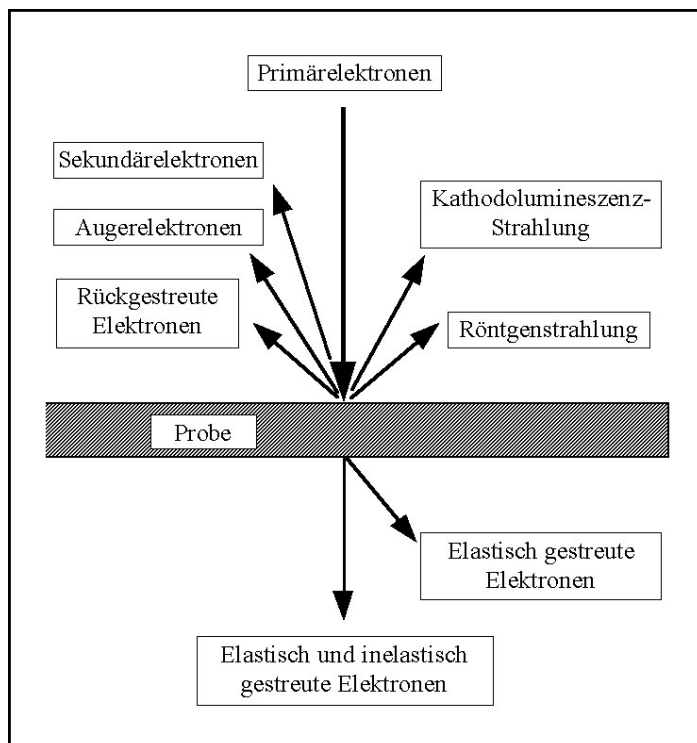


Abbildung 16: Wechselwirkungsprozesse zwischen Primärelektronen und Probe

Auf der Eintrittsseite der Primärelektronen entstehen rückgestreute Elektronen, Sekundärelektronen und Augerelektronen. Zusätzlich wird elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge frei (z.B.: Röntgenstrahlung, Kathodolumineszenz-Strahlung). Die Röntgenstrahlung wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur chemischen Charakterisierung der Probe ausgenutzt. Auf diese Methode wird im Abschnitt 4.4 genauer eingegangen.

An der Probenrückseite treten elastisch und inelastisch gestreute Elektronen aus. Bei elastischen Wechselwirkungen bleibt die Energie der Elektronen unverändert, während sie bei inelastischen Prozessen kleiner wird. Die inelastisch gestreuten Elektronen tragen elementspezifische Informationen mit sich und sind für analytische Untersuchungen von

Bedeutung (Elektronenenergieverlustspektroskopie, energiegefilterte Elektronenmikroskopie). Für die Defektabbildung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse ist, werden im allgemeinen die elastisch gestreuten Elektronen genutzt. Tritt die Elektronenwelle mit der Probe in Wechselwirkung, so werden die Amplitude und die Phase der Elektronenwelle geändert. Sie trägt deshalb Informationen über die Probeneigenschaften in Form der Objektwellenfunktion mit sich. In erster Näherung läßt sich dieser Prozeß im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie beschreiben. Dazu wird vorausgesetzt, daß überwiegend Einfachstreuung auftritt, was in den wenige 10 nm dünnen Bereichen am Probenrand gewährleistet ist. Die Intensität des Primärstrahls wird unter dieser Voraussetzung beim Durchgang durch die Probe nicht geschwächt.

4.1.1. Kinematische Beugungstheorie

Bei der kinematischen Theorie wird – ebenso wie bei der dynamischen Theorie – von der Schrödinger-Gleichung ausgegangen, wobei die Streuung an den Einzelatomen betrachtet wird. Die Gesamtwellenfunktion wird – im Gegensatz zur dynamischen Theorie – als eine Summation über die Einzelstreuer *ohne* Berücksichtigung des Energieaustausches untereinander angesehen. Das Kristallpotential wird als dreifach periodische Fourierreihe angenommen.

Die Wechselwirkung der eintretenden Elektronenwelle mit dem Kristallpotential ist gegeben durch die Formel:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{e^{2\pi i(\vec{k}, \vec{r})}}{|\vec{r}|} \sum_{\beta} e^{2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}_{\beta})} \cdot F_{hkl}(\Theta) \quad (5)$$

- mit: \vec{k} - Wellenvektor der gestreuten Welle
 \vec{r} - Ortsvektor
 \vec{k}_0 - Wellenvektor der einfallenden Welle
 β - Anzahl der Elementarzellen
 F_{hkl} - Strukturamplitude
 Θ - Beugungswinkel.

Die Strukturamplitude besitzt die Form:

$$F_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\vec{g}) \cdot e^{-2\pi i(\vec{g}, \vec{r}_{\alpha})} \quad (6)$$

- f_{α} - Atomformamplitude
 \vec{r}_{α} - Position des Atoms α in der Elementarzelle
 \vec{g} - Beugungsvektor $\vec{g} = \vec{k} - \vec{k}_0$ für bestimmten Beugungswinkel Θ
 α - Anzahl der Atome in der Elementarzelle .

Der Beugungsvorgang lässt sich als Fouriertransformation (FT) der Elektronendichteverteilung $\rho(x,y,z)$ auffassen. Die Intensitätsverteilung im Beugungsbild eines Kristalls ist schließlich proportional dem Quadrat der Strukturamplitude, d.h. dem Strukturfaktor:

$$I(\vec{g}_x, \vec{g}_y, \vec{g}_z) = \Psi \Psi^* \approx \left| FT \{ \rho(x, y, z) \} \right|^2 = \left| \sum_{\beta} e^{2\pi i (\vec{g} \cdot \vec{r}_{\beta})} F_{hkl} \right|^2. \quad (7)$$

Ausgehend von einem unendlichen Kristallgitter mit $\rho(x,y,z)$ und den Gittervektoren \vec{a}_x , \vec{a}_y und \vec{a}_z lassen sich die folgenden Braggreflexe erwarten:

$$\vec{g} = h \cdot \vec{a}_x^* + k \cdot \vec{a}_y^* + l \cdot \vec{a}_z^* \quad (8)$$

h, k, l - Millersche Indizes
 $\vec{a}_x^*, \vec{a}_y^*, \vec{a}_z^*$ - Gitterkonstanten des reziproken Gitters .

Welche Reflexe tatsächlich im Beugungsbild sichtbar sind, lässt sich mit Hilfe der Ewaldschen Konstruktion im reziproken Raum zeigen. Der Radius der Ewaldkugel beträgt $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$. Im Falle der Wellenlänge der Elektronenwelle von etwa 10^{-12} m entspricht der in Betracht kommende Bereich der Kugeloberfläche annähernd einer Ebene.

Geometrische Überlegungen führen zur Braggschen Gleichung (vgl. Abbildung 17):

$$\sin \theta = \frac{n \cdot |\vec{g}|}{2 \cdot |\vec{k}_0|}, \quad (9)$$

wobei n für die Beugungsordnung steht und $|\vec{g}| = 1/d$ gilt (d – Netzebenenabstand).

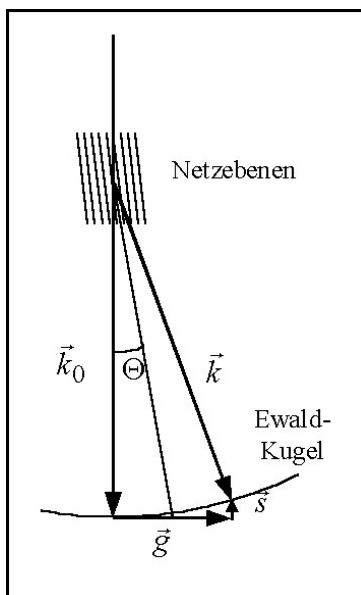


Abbildung 17: Geometrische Ableitung der Braggschen Gleichung

Die reziproken Gitterpunkte sind aufgrund der geringen Probendicke in Durchstrahlungsrichtung zu Stäben aufgeweitet. Daraus resultiert, daß ein Reflex auch dann angeregt sein kann, wenn sich der entsprechende reziproke Gitterpunkt nur annähernd auf der Ewaldkugel befindet. Der Abstand von der Kugeloberfläche wird in Form des Anregungsfehlers \vec{s} berücksichtigt, der parallel zu \vec{k}_0 ausgerichtet ist:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + (\vec{g} + \vec{s}) \quad (10)$$

Bis hierher wurde der Kristall als defektfrei betrachtet. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben weisen jedoch Gitterbaufehler, z.B. Versetzungen, auf. Deshalb soll an dieser Stelle auch der Einfluß von Gitterverzerrungen behandelt werden. Im Bereich einer Versetzungslinie sind Atome relativ zu den Positionen im ungestörten Kristall um den Burgersvektor \vec{b} verschoben (vgl. Abschnitt 2.2). Auf das Skalarprodukt im Exponentialterm von Gleichung (5) wirkt sich diese Verschiebung unter Berücksichtigung des Anregungsfehlers folgendermaßen aus:

$$\vec{g} \cdot \vec{r} \Rightarrow (\vec{g} + \vec{s}) \cdot (\vec{r} + \vec{b}) = \vec{g} \cdot \vec{r} + \vec{g} \cdot \vec{b} + \vec{s} \cdot \vec{r} + \vec{s} \cdot \vec{b} \quad (11)$$

Der Summand $\vec{s} \cdot \vec{b}$ ist vernachlässigbar klein, so daß durch die Versetzung im wesentlichen der zusätzliche Term $\vec{g} \cdot \vec{b}$ entsteht. Zur Bestimmung des Charakters einer Versetzung läßt sich ausnutzen, daß z.B. im Falle einer Schraubenversetzung (es gilt: $\vec{b} \parallel \vec{l}$, \vec{l} – Linienvektor der Versetzung) der Term $\vec{g} \cdot \vec{b}$ genau dann verschwindet, wenn beide Vektoren senkrecht aufeinander stehen. Der Burgersvektor läßt sich aber erst anhand der Auslöschung in mindestens zwei Beugungskontrastabbildungen eindeutig identifizieren, die unter verschiedenen gewählten Beugungsbedingungen aufgenommen wurden (vgl. Abbildung 18).

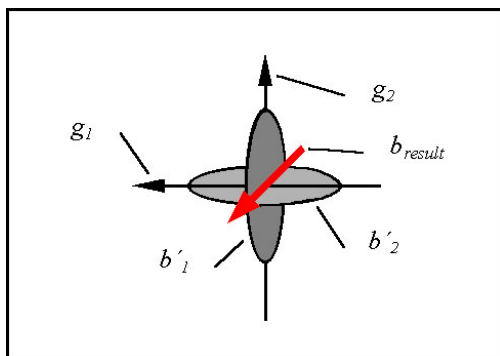


Abbildung 18: Auffinden des Burgersvektors einer Versetzung durch Auslöschung in zwei Beugungskontrastabbildungen (g_1 und g_2)

Zur Defektabbildung im Beugungskontrast können prinzipiell drei Strahlengänge genutzt werden. Für die Hellfeldabbildung wird mit Hilfe der Objektiveblende ausschließlich der

ungebeugte Strahl ausgewählt. Zur Kontrastentstehung tragen die Verzerrungsfelder aller Netzebenenscharen bei, deren zugehörigen Reflexe angeregt sind.

Die direkte Zuordnung des Bildkontrastes zu einer bestimmten Netzebenenschar ist bei Dunkelfeldabbildungen möglich. Diese kann beispielsweise durch die Strahlkipfung realisiert werden, wobei man einen gebeugten Strahl auf die optische Achse des Mikroskops lenkt und mit Hilfe der Objektivblende auswählt.

Die Ausdehnung der Kontrastmerkmale, die beispielsweise von einer Versetzung verursacht werden, nimmt mit größer werdendem Anregungsfehler \bar{s} ab. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn zwei nebeneinander verlaufende Versetzungslinien abgebildet werden sollen. Einen großen Wert für \bar{s} (Kriterium: $\bar{s} > 0,2 \text{ nm}^{-1}$) erhält man, wenn ein Reflex höherer Ordnung n stark angeregt ist. Zur Abbildung wird dazu ein schwach angeregter Reflex mit der Ordnung $n = 1$ oder $n = -1$ genutzt, so daß man diese Technik als *weak beam* – Abbildung bezeichnet.

4.1.2. Dynamische Beugungstheorie

Die Gültigkeit der kinematischen Theorie beschränkt sich auf den Fall dünner Proben und gleichzeitig auf die Anregung nur weniger schwach gebeugter Strahlen. Insbesondere die Beugungskontrastuntersuchungen werden an dickeren Probenbereichen durchgeführt. Einerseits kommt es mit zunehmender Dicke zu einer Schwächung der Intensität des Primärstrahls und andererseits treten die Strahlen untereinander in Wechselwirkung.

Die dynamische Theorie der Elektronenbeugung erfaßt gleichermaßen die Mehrfachstreuung und die dynamische Wechselwirkung zwischen der einfallenden Welle und den gebeugten Wellen. Sie ist ebenso in der Lage, Absorptionseffekte zu beschreiben, welche die Kontraste von Bildstrukturen entscheidend beeinflussen.

Die dynamische Beugungstheorie läßt sich mathematisch auf unterschiedlichen Wegen beschreiben. Howie und Whelan nutzten die von Darwin für die Röntgenbeugung entwickelte wellenoptische Beschreibung und übertrugen diese auf die Elektronenbeugung, was auf ein System von Differentialgleichungen führt [Howie]. Gleichermaßen kann die dynamische Beugungstheorie auch als Eigenwertproblem formuliert werden. Da in diesem Zusammenhang auch Blochwellen eingeführt werden, welche zur Berechnung der Objektwellenfunktion dienen, soll hier das Eigenwertproblem behandelt werden ([Reimer], [Williams]).

Der Ausgangspunkt für die Betrachtungen ist die relativistisch korrigierte, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die Elektronenwelle:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E \left(1 + \frac{E}{2E_0} \right) - V(\vec{r}) \left(1 + \frac{E}{E_0} \right) \right] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (12)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer steht für die kinetische Energie und der zweite für die Gesamtenergie des Systems. Der Term vor der Klammer beschreibt die potentielle Energie.

Für das Potential des Kristallgitters gilt:

$$V(\vec{r}) = - \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}} = - \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}}, \quad (13)$$

wobei die Faktoren $U_{\vec{g}}$ die Fourierkoeffizienten des periodischen Gitterpotentials sind. Die Extinktionslänge $\xi_{\vec{g}}$ ist mit diesen Koeffizienten über die Wellenlänge der Elektronen folgendermaßen verknüpft:

$$\xi_{\vec{g}} = \frac{1}{\lambda \cdot U_{\vec{g}}}.$$

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung müssen wegen der Wechselwirkung mit dem periodischen Gitterpotential entsprechende Translationseigenschaften besitzen. Diese Bedingung wird durch die Blochwellen erfüllt:

$$\Psi(\vec{r}) = b(\vec{k}_0^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} e^{2\pi i (\vec{k}_0^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r}}. \quad (14)$$

Da der Kristall von einer Vielzahl von Blochwellen durchlaufen wird, definiert man ein Blochwellenfeld:

$$\Psi^{tot} = \sum_{j=1}^n \varepsilon^{(j)} b(\vec{k}_0^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^n \varepsilon^{(j)} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} e^{2\pi i (\vec{k}_0^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r}}. \quad (15)$$

Die Faktoren $\varepsilon^{(j)}$ sind die Anregungsamplituden der jeweiligen Blochwelle. Sie geben den relativen Beitrag jeder einzelnen Blochwelle zum Wellenfeld wieder und werden durch die Randbedingungen des Kristalls definiert, wie z.B. durch den Übergang vom Vakuum in den Kristall, sowie durch die Struktur und Orientierung des Kristalls.

Setzt man das Kristallpotential (13) in die Schrödinger-Gleichung (12) ein und verwendet zusätzlich die Abkürzung:

$$K^2 = \frac{2m_0}{2\pi\hbar} \left[E \left(1 + \frac{E}{2E_0} \right) + V_0 \left(1 + \frac{E}{E_0} \right) \right],$$

die dem Wellenvektor innerhalb des Kristalls entspricht, so ergibt sich:

$$\left[K^2 - \left| \vec{k}_0^{(j)} + \vec{g} \right|^2 + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \right] C_{\vec{g}}^{(j)} e^{2\pi i (\vec{k}_0^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (16)$$

Damit diese Gleichung für alle Beugungsvektoren \vec{g} erfüllt ist, muß der Faktor vor der Exponentialfunktion verschwinden. Es muß deshalb gelten:

$$\left[K^2 - \left| \vec{k}_0^{(j)} + \vec{g} \right|^2 \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0 \quad (17)$$

Der erste Term repräsentiert den Summanden für $\vec{h} = 0$. Die Faktoren $U_{\vec{h}}$ beschreiben, wie die Amplituden $C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)}$ der Blochwellen aufgrund des Kristallpotentials miteinander gekoppelt sind. Der erste Term in Gleichung (17) läßt sich durch die Einführung von:

$$\vec{k} = \vec{k}_z^{(j)} + \vec{k}_x^{(j)} = k_x \vec{u}_x + k_z \vec{u}_z = k_x \vec{u}_x + (K_z + \gamma^{(j)}) \vec{u}_z,$$

(\vec{u}_x und \vec{u}_z sind die Einheitsvektoren eines orthogonalen Systems) und unter Berücksichtigung, daß $K \gg \vec{g}$ ist, in der folgenden Weise umformen:

$$K^2 - \left| \vec{k}_0^{(j)} + \vec{g} \right|^2 = \left(K + \left| \vec{k}_0^{(j)} + \vec{g} \right| \right) \left(K - \left| \vec{k}_0^{(j)} + \vec{g} \right| \right) \cong 2K (s_{\vec{g}} - \gamma^{(j)}) \quad (18)$$

Nach Division durch $2K$ kann die Gleichung (17) nunmehr als Eigenwertproblem aufgefaßt werden:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{(j)} \\ C_2^{(j)} \\ \dots \\ C_n^{(j)} \end{pmatrix} = \gamma^{(j)} \begin{pmatrix} C_1^{(j)} \\ C_2^{(j)} \\ \dots \\ C_n^{(j)} \end{pmatrix} \quad \text{für } j = 1, \dots, n. \quad (19)$$

Eine Spalte j in der Matrix $[C]$ entspricht dem Eigenvektor der Matrix $[A]$ zum Eigenwert $\gamma^{(j)}$.

Die einzelnen Elemente der Matrix A sind:

$$A_{11} = 0, \quad A_{\vec{g}\vec{g}} = \vec{s}_{\vec{g}}, \quad A_{\vec{g}\vec{h}} = A_{\vec{h}\vec{g}} = \frac{U_{\vec{g}-\vec{h}}}{2K} = \frac{1}{2\xi_{\vec{g}-\vec{h}}},$$

Die Eigenvektoren bilden ein orthogonales System und seien normiert, d.h. $|\vec{C}^{(j)}| = 1$.

Für die Beugungskontrastabbildung nutzt man im allgemeinen den Zweistrahlfall, in dem nur der Primärstrahl $\vec{0}$ und ein gebeugter Strahl \vec{g} angeregt sind. Dafür nimmt das Eigenwertproblem die folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
-\gamma^{(j)} C_0^{(j)} + \frac{1}{2\xi_{\bar{g}}} C_{\bar{g}}^{(j)} &= 0 \\
\frac{1}{2\xi_{\bar{g}}} C_0^{(j)} + (-\gamma^{(j)} + s_{\bar{g}}) C_{\bar{g}}^{(j)} &= 0
\end{aligned}
, \text{ mit } j = 1, 2. \quad (20)$$

Dieses Gleichungssystem besitzt nur dann nichttriviale Lösungen, wenn $\text{Det}([A] - \gamma^{(j)}[E]) = 0$ erfüllt ist ($[E] - n \times n$ Einheitsmatrix):

$$\begin{vmatrix} -\gamma^{(j)} & \frac{1}{2\xi_{\bar{g}}} \\ \frac{1}{2\xi_{\bar{g}}} & s_{\bar{g}} - \gamma^{(j)} \end{vmatrix} = -\gamma^{(j)}(s_{\bar{g}} - \gamma^{(j)}) - \frac{1}{4\xi_{\bar{g}}^2} = 0 \quad (21)$$

Es ergeben sich die quadratischen Gleichungen:

$$\gamma^{(j)2} - s_{\bar{g}} \gamma^{(j)} - \frac{1}{4\xi_{\bar{g}}^2} = 0$$

zu denen auch die Howie-Whelansche Formulierung der dynamischen Beugungstheorie gelangt [Reimer]. Die nichttrivialen Lösungen dieser Gleichungen sind die in Gleichung (19) zu bestimmenden Eigenwerte:

$$\gamma^{(j)} = \frac{1}{2} \left(s_{\bar{g}} - (-1)^{-j} \sqrt{s_{\bar{g}}^2 + \frac{1}{\xi_{\bar{g}}^2}} \right) \quad (22)$$

Zur Vereinfachung setzt man $w = s_{\bar{g}} \xi_{\bar{g}}$:

$$\gamma^{(j)} = \frac{1}{2\xi_{\bar{g}}} \left(w - (-1)^{-j} \sqrt{w^2 + 1} \right) \quad (23)$$

Mit diesen Eigenwerten lassen sich unter Verwendung der Gleichung (20) die Eigenvektoren bestimmen, die durch einen Vorfaktor normiert werden:

$$\vec{C}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(w - (-1)^j \sqrt{w^2 + 1} \right)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ w - (-1)^j \sqrt{w^2 + 1} \end{pmatrix} \quad (24)$$

Die Anregungsamplituden $\varepsilon^{(j)}$ in Gleichung (15) folgen aus den Randbedingungen an der Eintrittsseite des Kristalls. Da hier nur der Primärstrahl vorliegt, müssen die Bedingungen:

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{(0)} b(\vec{k}_0^{(0)}, \vec{r}) &= 1 \\
\varepsilon^{(\bar{g})} b(\vec{k}_0^{(\bar{g})}, \vec{r}) &= 0
\end{aligned} \quad (25)$$

erfüllt sein. Man erhält auf diese Weise die Beiträge der beiden Strahlen zum Wellenfeld Ψ_{tot} . Stellt man die beiden sich nunmehr ergebenden Wellenfunktionen Ψ_0 und $\Psi_{\bar{g}}$ als die

Komponenten $\Psi_{\vec{g}_i}$ eines Vektors $\vec{\Psi}$ dar, so lässt sich für einen in z-Richtung einfallenden Strahl schreiben:

$$\vec{\Psi} = [S]\vec{\Psi}(0) \quad (26)$$

$[S]$ steht dabei für die Streumatrix und besitzt die Form:

$$S_{ik} = \sum_j C_{ij} e^{2\pi i \gamma^{(j)} z} C_{jk}^T \quad (27)$$

Die Intensität des gebeugten Strahls ergibt sich schließlich aus der Gleichung:

$$I_{\vec{g}_i} = |\Psi_{\vec{g}_i}|^2 = \left| \{[S]\vec{\Psi}(0)\}_i \right|^2 \quad (28)$$

Für den Zweistrahlfall erhält man also:

$$|\Psi_{\vec{g}}|^2 = 1 - |\Psi_0|^2 = \frac{1}{w^2 + 1} \sin^2 \left(\pi \frac{t}{\xi_{\vec{g}}} \sqrt{w^2 + 1} \right) \quad (29)$$

Für die ideale Lage des Reflexes \vec{g} auf der Ewaldkugel ($s_{\vec{g}} = 0 \Rightarrow w = s_{\vec{g}} \xi_{\vec{g}} = 0$) oszillieren die Intensitäten beider Strahlen bei zunehmender Dicke t mit der Periode $\xi_{\vec{g}}$, versetzt um $\xi_{\vec{g}}/2$, zwischen den Werten 0 und 1. Ihren Ausdruck findet die Oszillation in den Pendel-lösungsstreifen, die an keilförmigen Proben auftreten.

Mit diesem gezeigten Formalismus ist es möglich, die Intensitäten aller transmittierten Strahlen zu berechnen. Die Realstruktur des Kristalls wird durch das entsprechend definierte Kristallpotential berücksichtigt.

4.1.3. Multi Slice – Algorithmus

Zur Berechnung des Kristallpotentials insbesondere bei variierender Struktur oder Zusammensetzung entlang der Durchstrahlungsrichtung verwendet man im allgemeinen den *Multi Slice* – Algorithmus. Dieses Verfahren wurde von Cowley und Moodie [Cowley57] theoretisch formuliert und von Goodman und Moodie [Goodman] für Simulationsrechnungen mit Hilfe von numerischen Methoden weiterentwickelt.

Zur Beschreibung des Kristalls, in dem sich eine Inhomogenität, wie z.B. eine Grenzfläche, eine Versetzung oder auch eine Ausscheidung befinden möge, wird eine Superzelle definiert. Die Superzelle wird in dünne Scheiben zerschnitten, innerhalb derer die strukturellen und chemischen Eigenschaften als konstant angenommen werden können. Das Kristallpotential V innerhalb eines Scheibchens mit N Atomen lässt sich darstellen als:

$$V(x, y, z) = \sum_{j=1}^N V_{Kern}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (30)$$

mit dem Potential des Atomkerns:

$$V_{Kern} = -\frac{e^2 Z_{eff}}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}|} \quad (31)$$

Nach dem Durchlaufen eines Scheibchens besitzt die Elektronenwelle die Phasendifferenz:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^t \{n(x, y, z) - 1\} dz = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^t \left[1 - \frac{V(x, y, z)}{E} \frac{E_0 + E}{2E_0 + E} \right] - 1 \Big] dz \\ \Delta\varphi &= -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{E} \frac{E_0 + E}{2E_0 + E} \cdot \int_0^t V(x, y, z) dz \quad (32) \end{aligned}$$

wobei Δs der optischen Weglänge und $n(x, y, z)$ dem Brechungsindex der Elektronenwelle im Kristallpotential entspricht. Der Faktor vor dem Integral wird als Wechselwirkungsparameter $\tilde{\sigma}$ abgekürzt, während das Integral als das projizierte Potential Φ_P bezeichnet wird. Die Austrittswellenfunktion ergibt sich damit zu:

$$\Psi(x, y) = \Psi_0(x, y) \cdot e^{i\varphi(x, y)} = \Psi_0(x, y) \cdot e^{-i\tilde{\sigma}\Phi_P(x, y)} \quad (33)$$

Es ist nun möglich, für jedes Scheibchen eine Austrittswellenfunktion zu berechnen und die Ausbreitung der Elektronen in den Zwischenräumen der Dicke Δz wie im Vakuum zu betrachten. Dieser Prozeß läßt sich mathematisch durch die Faltung der Austrittswellenfunktion mit dem Fresnel-Propagator

$$P_{\Delta z} = \frac{i}{\lambda \cdot \Delta z} e^{-\frac{i\pi}{\lambda \cdot \Delta z} (x^2 + y^2)} \quad (34)$$

beschreiben. Die resultierende Objektaustrittswellenfunktion nach n Scheibchen besitzt schließlich die Form:

$$\Psi_n(x, y) = \{\Psi_{n-1}(x, y) \otimes P_{\Delta z}\} \cdot e^{-i\sigma\Phi_{P(n)}(x, y)} \quad (35)$$

Der Gang dieser Elektronenwelle durch das bilderzeugende System des Elektronenmikroskops soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

4.2 Bildentstehung im Elektronenmikroskop

Unter der Annahme der Gültigkeit der Fresnelschen Kleinwinkelnäherung und der Linearität des Abbildungsvorganges kann der elektronenoptische Abbildungsvorgang mittels des Fourierformalismus beschrieben werden. Die Übertragung der Elektronenwelle in die Bild-

ebene des elektronenoptischen Abbildungssystems führt zur Veränderung deren Amplitude und Phase. Die Ursachen dafür sind der Einfluß der Komponenten des Linsensystems. Dabei sind insbesondere die Abbildungsfehler, wie die chromatische und sphärische Aberration, von Bedeutung.

Die erste Beeinflussung der Objektwellenaustrittsfunktion geschieht beim Durchlaufen der Objektivlinse. Die gezielte Einstellung eines bestimmten Defokus führt zu einer Phasenverschiebung $\Delta\phi$. Gleichzeitig erhält man in der hinteren Brennebene der Objektivlinse das Beugungsbild. Somit läßt sich dieser Vorgang als eine Fouriertransformation in Kopplung mit einer Phasenverschiebung betrachten:

$$\Psi_{diff} \propto FT(\Psi) \cdot e^{i\phi_{\Delta}}$$

Die sphärische Aberration C_s der Objektivlinse verursacht eine zusätzliche Phasenverschiebung der Elektronenwelle. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse wird die Objektivblende wirksam, sie begrenzt die Anzahl der propagierenden Strahlen. Weiterhin müssen der Einfluß der chromatischen Aberration C_c und der Strahlkonvergenz beachtet werden. Alle diese Parameter einschließlich der Phasenverschiebung durch den Defokus werden in der Kontrastübertragungsfunktion (*Contrast Transfer Function* - CTF) K zusammengefaßt.

$$K \propto e^{i\Delta\phi_{\Delta}} \cdot A \cdot B \cdot C_{C_c} \cdot e^{i\Delta\phi_{C_s}}, \quad (36)$$

es bedeuten hierbei:

- A - Blendenfaktor,
- B - Strahlkonvergenzfaktor,
- C_{C_c} - Korrekturterm aufgrund der chromatischen Aberration.

Die hier angegebene Formulierung gilt für den Fall der axialen, teilkohärenten Beleuchtung. Einen Beitrag zur Phasenverschiebung liefern also nur der Defokus und die sphärischen Aberration, während die restlichen Größen die Amplitude beeinflussen. Zur Verdeutlichung von Gleichung (36) soll die Abbildung 19 dienen. Es ist der Imaginärteil der Kontrastübertragungsfunktion über der Ortsfrequenz aufgetragen, welcher für den Scherzerfokus und unter Verwendung der in der Tabelle 4 aufgeführten Parameter berechnet wurde.

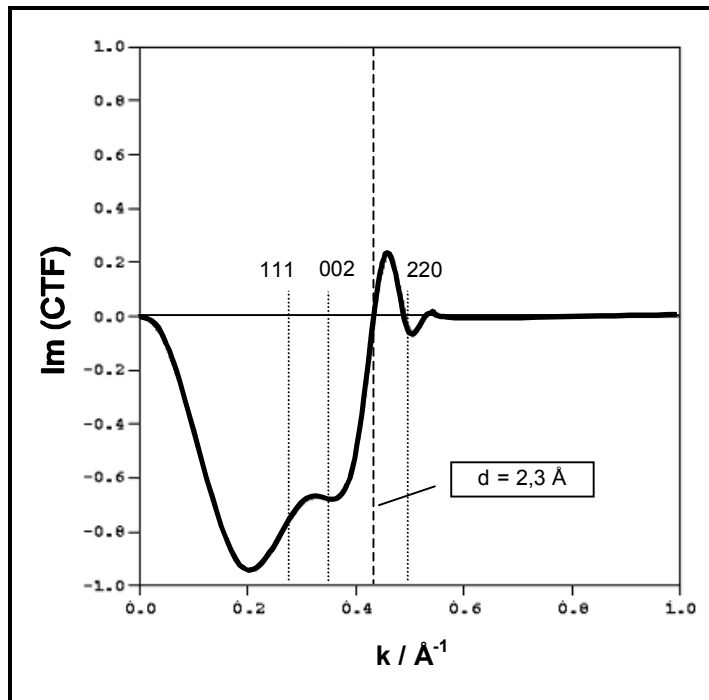


Abbildung 19: Kontrastübertragungsfunktion für das TEM HITACHI H-8110. Die verwendeten Parameter sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Im Scherzerfokus wird das breiteste Band von Ortsfrequenzen ohne Vorzeichenwechsel und damit ohne Kontrastumkehr übertragen. Es gilt die Gleichung [Scherzer]:

$$\Delta f_s = \sqrt{1,41 \cdot C_s \cdot \lambda}$$

Für das TEM H-8110 beträgt der Scherzerfokus bei 200 kV: $\Delta f_s = -59,4$ nm.

Tabelle 4: Parameter des TEM HITACHI H-8110

Mikroskopparameter TEM HITACHI H-8110		
Beschleunigungsspannung	E_0	200 kV
Wellenlänge	λ	$2,5079 \cdot 10^{-12}$ m
Sphärische Aberrationskonstante	C_s	1,0 mm
Chromatische Aberrationskonstante	C_c	1,4 mm
Strahlsemikonvergenz	θ_{BSC}	0,5 mrad
Stabilität der Beschleunigungsspannung	$\Delta E_0/E_0$	$2 \cdot 10^{-6}$ min ⁻¹
Stabilität der Linsenströme	$\Delta I/I$	$1 \cdot 10^{-6}$ min ⁻¹

Der Abbildung 19 ist zu entnehmen, daß die Ortsfrequenzen zwischen $0,1$ und $0,4 \text{ Å}^{-1}$ ohne signifikante Schwankungen der Phasenverschiebung übertragen werden. Raumfrequenzen größer als $0,43 \text{ Å}^{-1}$ (entspricht $2,3 \text{ Å}$ im Ortsraum) werden nur noch stark gedämpft und mit Kontrastumkehr wiedergegeben. Dies bedeutet, daß mit dem TEM HITACHI H-8110 im Hochauflösungsmodus von einem in $[1\bar{1}0]$ -Richtung präparierten ZnSe-Kristall die (111)- und die (002)-Netzebenen aufgelöst werden können ($k_{111} = 0,28 \text{ Å}^{-1}$ und $k_{002} = 0,35 \text{ Å}^{-1}$). In

dieser Projektion schaut man auf Atomsäulen, die entweder vollständig aus Zn oder aus Se-Atomen bestehen. Der Abstand zwischen den Säulen beträgt $1,4 \text{ \AA}$ ($k = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) und kann nicht aufgelöst werden. Deshalb erscheint in einer Gitterabbildung anstelle der beiden Atomsäulen ein einziger Punkt.

Gemäß [Cowley75] gilt, daß die Dicke einer Probe, an der man den Abstand Δr auflösen möchte, nicht größer sein darf als:

$$d_{\max} \approx \frac{(\Delta r)^2}{2 \cdot \lambda_{el}} \quad (37)$$

Bei der maximalen Beschleunigungsspannung von 200 kV ($\lambda_{el} = 2,5079 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) und dem Abstand der Se-Atome in der auf die (110)-Fläche projizierten ZnSe-Elementarzelle von

$\Delta r = \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot a = 0,347 \text{ nm}$ (mit $a_{\text{ZnSe}} = 0,5667 \text{ nm}$) beträgt diese Dicke:

$$d_{\max} \approx 24 \text{ nm} \quad (38)$$

Die weitere Übertragung der Elektronenwelle von der hinteren Brennebene der Objektivlinse in die Bildebene des Mikroskops läßt sich mathematisch als eine Rücktransformation aus dem Fourierraum in den Realraum auffassen. Es gilt somit:

$$\Psi_{\text{Bildebene}} \propto FT^{-1}[FT(\Psi) \cdot K] \quad (39)$$

In Abhängigkeit von den Probeneigenschaften, wie z.B. Dicke und Kristallinität, sowie von der Anzahl der durch die Objektivblende gelangenden Strahlen können in der Bildebene Abbildungen im Amplitudenkontrast (Streuabsorptionskontrast für amorphe Objekte, Beugungskontrast für kristalline Objekte) oder im Phasenkontrast erzeugt werden. Der Beugungskontrast, bei dem die Störungen im Gitter zur lokalen Veränderung der Intensität in der Abbildung führen (siehe Abschnitt 4.1.1), dient vorzugsweise zur Untersuchung kristalliner Materialien bei geringer Vergrößerung. Jedoch ist die Voraussetzung für diese Abbildungsmethode, daß die Probendicke t größer als die Extinktionslänge ξ ist. Für die hochauflösende TEM-Abbildung nutzt man den Phasenkontrast.

4.3 Quantitative Bildauswertung

Die durchgeführten Untersuchungen an Schichtstrukturen sollen vor allem Informationen über das Konzentrationsprofil in Wachstumsrichtung $c(z)$ liefern. Die Fragestellung läßt sich dabei auf ein eindimensionales Problem beschränken. Bei niederdimensionalen Strukturen, wie Quantendrähten und Quantenpunkten, ist die Größe der entstandenen Strukturen von

besonderem Interesse. Somit müssen Konzentrationsprofile auch senkrecht zur Wachstumsrichtung $c(x,y,z)$ untersucht werden.

In der Literatur werden verschiedene Wege zur Ermittlung von Konzentrationsverteilungen in Schichtstrukturen aus HRTEM-Abbildungen vorgeschlagen: die QUANTITEM-Methode ([Kisielowski], [Stenkamp]) und die Verschiebungsvektoranalyse ([Bierwolf92], [Bierwolf93] und [Rosenauer96]).

Die Grundlage der QUANTITEM-Methode ist die Ausnutzung der lokalen Phasenverschiebung der Elektronenwelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Probendicke. Das Ziel ist es, eine Funktion F zu finden, die das Bindeglied zwischen dem projizierten Potential der Elementarzelle des Kristallgitters und der erzielten Abbildung ist.

Eine HRTEM-Abbildung eines defektfreien Grenzflächenbereiches wird dazu in ein Gitter unterteilt, dessen Einheitszellen ein ähnliches Bildmotiv besitzen. Zusammensetzungsänderungen und Dickenschwankungen führen dazu, daß die Intensitätsverteilung im Bildmotiv variiert, wobei auch eine Kontrastumkehr auftreten kann. Zur Analyse wird jeder Einheitszelle ein Wert R im $N = n \cdot m$ - dimensionalen Raum zugeordnet, wobei m für die Graustufen und n für die Anzahl der Pixel innerhalb der Einheitszelle steht. Im R -Raum entsteht dadurch eine große Anzahl von Daten, die durch die Funktion F angenähert werden kann. Wertet man die Funktion F aus, so muß sowohl der Beitrag der Probendicke als auch einer möglichen Zusammensetzungsänderung berücksichtigt werden. Im allgemeinen ist durch die Ionenstrahlpräparation eine keilförmige Probe erzeugt worden. An einer benachbarten Stelle ohne Zusammensetzungsänderung läßt sich ein Dickenprofil erstellen und in den Bereich der Grenzfläche extrapolieren. Bei nunmehr bekannter Dicke läßt sich auf atomarer Skala die Konzentrationsänderung angeben. Eine absolute Bestimmung der Konzentration gelingt mit dieser Methode jedoch nicht.

Die o.g. Autoren konnten zeigen, daß die Daten im R -Raum in sehr guter Näherung durch eine einfache Ellipsengleichung beschrieben werden können, wenn mehr als 90 % der Intensität in den zwei stärksten Blochwellen vereint sind. Diese Bedingung ist im System Si/Ge sehr gut erfüllt. Bei den III-V-Verbindungshalbleitern, wie (Ga,Al)As, sind mehr als 80 % Intensität in den zwei stärksten Blochwellen enthalten, hier ist die Annäherung mit einer Ellipse näherungsweise auch möglich. Sind in den zwei stärksten Blochwellen weniger als 50 % der gesamten Intensität enthalten, so müssen kompliziertere Funktionen herangezogen werden, und gleichzeitig sinkt die Leistungsfähigkeit des Verfahrens. Eine Anwendung auf das System (Zn,Cd)Se/ZnSe erscheint deshalb als ungünstig.

Die Grundlage der von Bierwolf et al. und Rosenauer et al. vorgeschlagenen Auswerteverfahren ist der Schluß von Gitterkonstantenänderungen auf Zusammensetzungsänderungen unter Ausnutzung der Vegardschen Regel. Demnach ist die Gitterkonstante a vom Molenbruch x in einem ternären Mischkristallsystem $A_{1-x}B_xC$ folgendermaßen abhängig:

$$a = a_{AC} + (a_{AC} - a_{BC}) \cdot x \quad (40)$$

Hierbei stehen a_{AC} und a_{BC} für die Gitterkonstanten der Randglieder des Mischkristallsystems. Im folgenden soll ausschließlich auf die Methode von Rosenauer et al. Bezug genommen werden, da nur dieses Verfahren zur Auswertung verwendet wurde.

Auf eine digitalisierte und fouriergefilterte HRTEM-Abbildung wird mit Hilfe des Computerprogrammes DALI (*Digital Analysis of Lattice Images*) ein Netz gelegt, welches im weiteren als Originalgitter bezeichnet werden soll. Die Knoten dieses Originalgitters liegen auf den hellen Punkten, die in der HRTEM-Abbildung sichtbar sind, wobei jeder einzelne einer Atomsäule zuzuordnen ist. Nachfolgend wird ein Referenzgitter in einem Bereich der Abbildung festgelegt, in dem eine einheitliche Gitterkonstante vorliegt. Im nächsten Schritt wird das Referenzgitter auf den ganzen analysierten Bereich ausgeweitet. An Orten, wo sich die Gitterkonstante ändert, differieren die Positionen der Knotenpunkte von Original- und Referenzgitter. Somit lassen sich Verschiebungsvektoren finden, die lokal das eine Gitter in das andere überführen. An ebenen Grenzflächen kann der Mittelwert der Länge der Verschiebungsvektoren entlang der Grenzfläche gebildet werden, so daß eine sehr gute statistische Sicherheit vorliegt. Das Resultat dieser Vorgehensweise ist ein Diagramm mit der Gitterkonstanten- bzw. der sich daraus ergebenden Zusammensetzungsänderung in Wachstumsrichtung.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Auswerteverfahren gestatten eine gesicherte Aussage über Änderungen von Gitterkonstanten bzw. Zusammensetzungen. Quantitative Angaben zur chemischen Zusammensetzung lassen sich jedoch nur in Kombination mit unabhängigen analytischen Methoden erhalten.

4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In den vorangegangenen Abschnitten wurden im wesentlichen die elastischen Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den zu den Atomen in der Probe gehörenden Elektronen betrachtet. In diesem Abschnitt soll auf die inelastische Wechselwirkung eingegangen werden, bei der es zur Emission von Röntgenstrahlung kommt. Ein Untersuchungs-

verfahren, bei der dieser Prozeß ausgenutzt wird, ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS).

4.4.1. Entstehung der Röntgenstrahlen

Die energiereichen Primärelektronen sind unter anderem dazu in der Lage, kernnahe Elektronen aus der Atomhülle zu lösen. Die danach nicht mehr besetzten Zustände füllen Elektronen auf, die aus äußeren Schalen in diese energetisch günstigeren Zustände übergehen. Bei diesem Vorgang wird Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben. Die Energie der Strahlung entspricht der Differenz zwischen den Energieniveaus der beiden beteiligten Schalen, sie ist somit für das jeweilige Element charakteristisch. Der Anregungsprozeß ist in der Abbildung 20 illustriert. Die bei dem Übergang eines Elektrons von der L-Schale auf die K-Schale entstehende Strahlung wird als K_{α} -Strahlung bezeichnet, während der Übergang von der M- auf die K-Schale mit dem Vorsatz K_{β} versehen wird. Die L-Strahlung entsteht bei den entsprechenden Übergängen der Elektronen von äußeren Schalen auf die L-Schale. Durch die Detektion der entstehenden Röntgenstrahlung hat man die Möglichkeit, qualitative und quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Probenmaterials zu gewinnen.

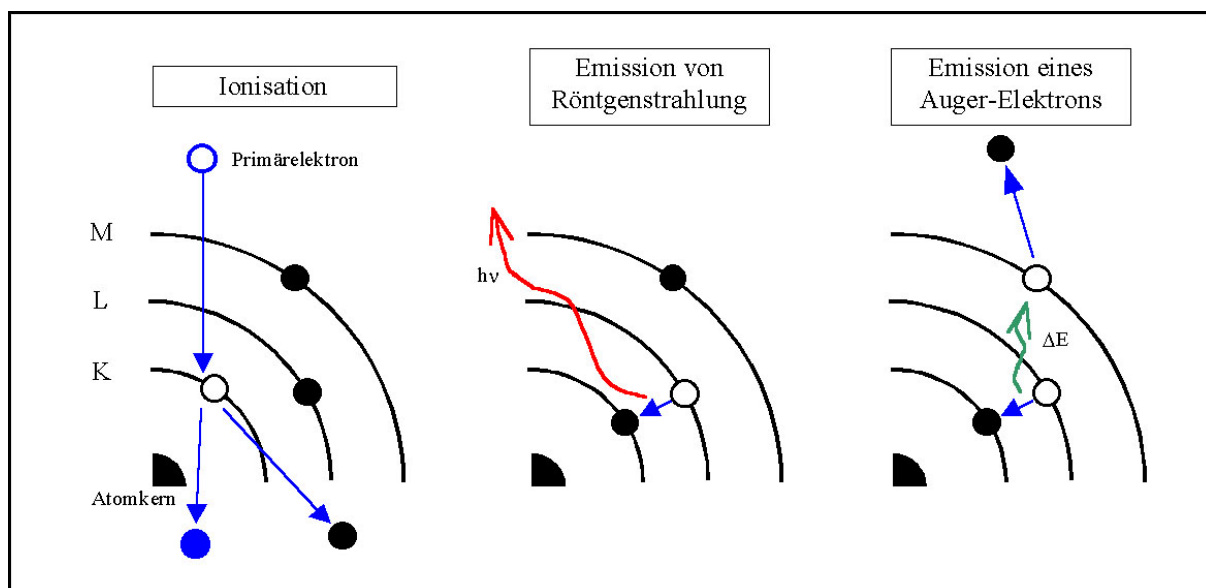


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines Bereiches der Atomhülle mit den Teilschritten zur Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen

Komplementär zur Emission von Röntgenquanten kann der strahlungsfreie Auger-Prozeß ablaufen. Beim Übergang bspw. von der M-Schale auf die K-Schale wird ein Energiebetrag ΔE frei. Dieser wird gegebenenfalls dafür aufgewendet, bspw. aus der L-Schale ein Auger-Elektron herauszulösen. Das frei gewordene Auger-Elektron besitzt im allgemeinen nur eine geringe kinetische Energie, weshalb es nur dann mit geeigneten Verfahren detektiert werden

kann, wenn es in oberflächennahen Bereichen entstanden ist. Die Auger-Elektronenspektroskopie ist deshalb insbesondere ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von oberflächennahen Bereichen. Genauer soll diese Methode an dieser Stelle nicht erläutert werden, da sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zum Einsatz kam. In den folgenden Abschnitten wird dagegen auf die Methode EDXS eingegangen.

4.4.2. Detektion von Röntgenstrahlung

Die aus der Probe austretende Röntgenstrahlung läßt sich mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrometers nachweisen. In der Abbildung 21 ist der prinzipielle Aufbau eines solchen Systems dargestellt. Im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde ein KEVEX-System und zur Datenverarbeitung das Programm QUANTEX+ [Quantex] genutzt.

Der Nachweis der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt mit einem Li-gedrifteten Si-Detektor. Die in den Detektor eintretende Röntgenstrahlung bewirkt den Übergang einer ihrer Energie entsprechenden Anzahl Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband des Halbleiterdetektors. Sein elektrischer Widerstand wird dadurch herabgesetzt und es fließt ein Strom, welcher der am Detektor anliegenden Spannung und der Anzahl der durch die Röntgenstrahlung generierten Elektron-Loch-Paare proportional ist.

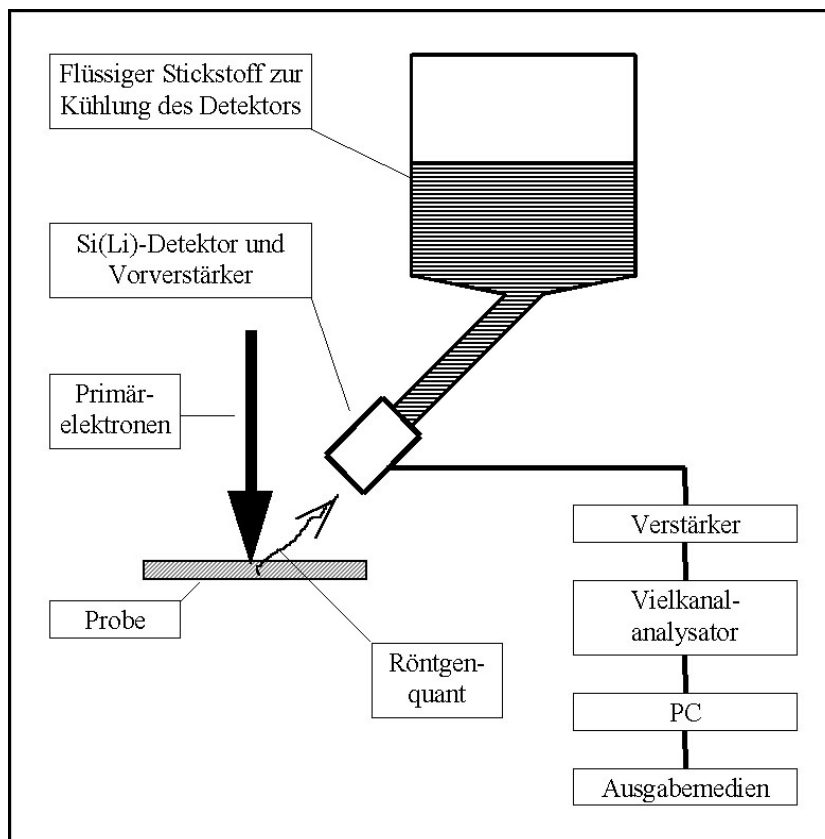


Abbildung 21: Prinzipieller Aufbau eines EDX-Spektrometers und der nachfolgenden Datenverarbeitung

Um schon geringste Intensitäten von Röntgenstrahlung nachweisen zu können, muß gewährleistet sein, daß bei Anlegen einer Spannung, ohne daß Röntgenstrahlung auf den Detektor trifft, kein Strom fließt. Jedoch kann durch Verunreinigungsdotierungen und durch thermische Anregung von Elektron-Loch-Paaren ein Stromfluß verursacht werden. Bei der Herstellung der Si-Kristalle ist verfahrensbedingt eine p-Dotierung durch Bor nicht zu verhindern, deshalb wird zur Kompensation Li eingebracht. Die Kühlung des Detektors auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (LN_2) unterbindet die thermische Generierung von Leitungsbandelektronen.

Das am Detektor entstehende Signal wird verstärkt, mit einem Vielkanalzähler registriert und als Spektrum aufgezeichnet, in dem die Impulszählrate über der Energie aufgetragen wird. Das Spektrum enthält die Information über die chemische Zusammensetzung der Probe im durchstrahlten Bereich. Ein einfacher Schluß von der Impulshöhe auf die Zusammensetzung ist jedoch nicht möglich. Auf die Gründe wird im nachfolgenden Abschnitt eingegangen.

4.4.3. Auswertung von Röntgenspektren

Das Spektrum ist das Ergebnis der inelastischen Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und der Probe und schließlich auch die Folge der Wechselwirkungen zwischen den generierten Röntgenstrahlen und dem Detektormaterial. Der entstehende Untergrund ist auf die Bremsstrahlung zurückzuführen, deren Beitrag mit kleiner werdender Probendicke abnimmt. Das Zahlenverhältnis zwischen den elementspezifisch auftretenden Intensitäten im Spektrum ist überwiegend vom Konzentrationsverhältnis der Elemente abhängig, es kann aber durch Absorption der generierten Röntgenstrahlung auf dem Weg durch die Probe noch verändert werden. Zusätzlich trägt auch das Detektormaterial selbst zur Intensitätsverteilung im EDX-Spektrum bei. Das Spektrum muß somit einer Auswerteprozedur unterzogen werden. Dafür stehen im Programm QUANTEX+ entsprechende Funktionen zur Verfügung, die für spezielle Probengeometrien und -zusammensetzungen vorgesehen sind.

Zuerst wird der Untergrund des Spektrums modelliert und subtrahiert, dann eine detektor-spezifische Verlustkorrektur vorgenommen, anschließend eine Gaußentfaltung der charakteristischen Linien durchgeführt und schließlich die Zusammensetzung berechnet. Auf die einzelnen Schritte soll nachfolgend eingegangen werden.

Das EDX-Spektrum einer TEM-Probe zeigt aufgrund der geringen Dicke von ca. 100 nm im Gegensatz zu einer massiven Probe, die in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht wird, kein ausgeprägtes Bremsstrahlungskontinuum. Der hier auftretende Untergrund ist schwächer, innerhalb des QUANTEX+ – Programmes wird er auf empirischem Wege modelliert. Dieser Untergrund wird vom Spektrum abgezogen.

Im nächsten Schritt wird die sogenannte *Escape*-Korrektur vorgenommen. Sie ist notwendig, weil ein Teil der in den Si-Detektor eintretenden charakteristischen Röntgenstrahlung Si-K-Strahlung im Si-Kristall anregt. Auf der niederenergetischen Seite jeden Röntgenpeaks ist aufgrund dessen im Abstand von 1,74 keV ein *Escape*-Peak zu beobachten. Für Linien, die energetisch oberhalb der Si-K-Kante liegen, werden deshalb zu geringe Signale registriert. Die Stärke des Effektes hängt vom Einfallswinkel der Röntgenquanten und dem Abstand zwischen Probe und Detektor ab. Bei der Korrektur wird zu jedem Kanal im Bereich der charakteristischen Linie ein bestimmter Wert addiert, dessen Größe sich nach der Detektorgeometrie und der Intensität im Kanal $K+NC$ richtet. NC gibt die Anzahl Kanäle an, die der Energie zur Erzeugung der Si-K-Quanten von 1,74 keV entsprechen.

Das soweit korrigierte Spektrum wird nun entsprechend der charakteristischen Linien ausgewählter Elemente iterativ entfaltet, für die Form der Intensitätsverteilungen wird dabei die Gaußsche Glockenkurve angesetzt.

Nachdem alle Intensitäten im Spektrum bestimmten Elementen zugeordnet sind, kann die Berechnung der Probenzusammensetzung erfolgen. Sollen nur relative Zusammensetzungsänderungen innerhalb einer Probe untersucht werden, reicht die standardlose Analyse aus. Zur Bestimmung absoluter Konzentrationen ist dagegen die Berechnung der Zusammensetzung nur auf der Grundlage von Standardspektren möglich. Diese Spektren werden von solchen Proben gewonnen, die im allgemeinen nur Elemente enthalten, deren charakteristische Linien energetisch weit voneinander entfernt liegen und sich deshalb nicht gegenseitig überlappen. Das Ergebnis der daran durchgeführten EDXS-Analyse sind k-Faktoren, mit denen die experimentell gefundenen Konzentrationen in absolute Konzentrationen umgerechnet werden können [Williams].

Prinzipiell stehen zur Durchführung der EDXS mehrere Moden zur Verfügung (siehe Abbildung 22). Der Elektronenstahl kann punktwise auf die Probe gesetzt werden, es wird ein Spektrum erhalten, ausgewertet und die Zusammensetzung ermittelt. Ist man an Konzentrationsverläufen interessiert, dann führt man einen digitalen Linienscan durch. Hierbei werden in identischen Abständen Spektren aufgenommen. Der Verlauf der Linie, ihre Länge und die Anzahl der Meßpunkte werden vor der Messung festgelegt. Ist dagegen die Elementverteilung in einem bestimmten Bereich von Interesse, dann führt man den Strahl über ein zweidimensionales Feld. In Teilbildern, die den Elementen zugeordnet sind, wird die Signalthöhe in Grauwerte umgesetzt und die Anwesenheit des Elements angezeigt.

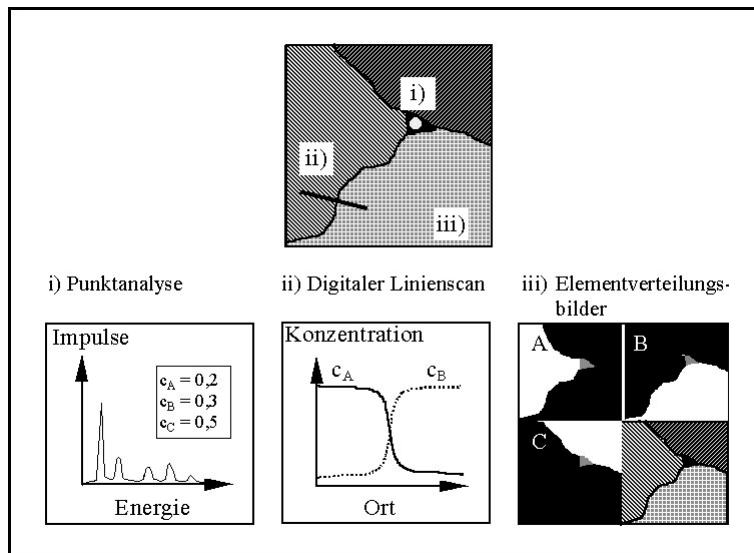


Abbildung 22: EDXS-Methoden zur Analyse der Probenzusammensetzung

Bei der Bestimmung von Konzentrationsverläufen ist die genaue Korrelation zwischen dem Ort der Messung und der ermittelten Zusammensetzung nötig. Weiter oben wurde schon auf den Anregungsbereich der registrierten Röntgenquanten hingewiesen. Das experimentell bestimmte Konzentrationsprofil stellt immer eine Faltung zwischen dem Anregungsbereich und dem wahren Konzentrationsverlauf dar. Liegt die Ortsskala der Konzentrationsänderung im Bereich der lateralen Abmessung des Herkunftsbereiches, so tritt eine Verfälschung des Konzentrationsprofils in der Messung auf. Nur durch Entfalten dieses Verbreiterungsbeitrages gelingt es, eine Aussage über den wahren Konzentrationsverlauf zu machen. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems wird im Kapitel 6 diskutiert.

5. Aufklärung der Defektstruktur der Halbleiterschichtsysteme

Die physikalischen Eigenschaften heteroepitaktisch gewachsener Schichtstrukturen werden durch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichten, die jeweiligen Schichtdicken, die Grenzflächenrauigkeit, die auch als Schärfe der Grenzflächen bezeichnet wird, und nicht zuletzt durch die strukturellen Defekte sowohl innerhalb der Schichten als auch an deren Grenzflächen beeinflusst.

In diesem Kapitel sollen in den Grenzflächen vorhandene Defekte hinsichtlich ihrer Entstehung, ihres Charakters und ihrer atomaren Struktur betrachtet werden.

5.1 Theoretische Beschreibung von ebenen Grenzflächen

Zur theoretischen Beschreibung der vorliegenden Grenzflächen wird das Modell der ebenen Grenzfläche zwischen zwei kristallinen Materialien herangezogen. Für das Verständnis von Relaxationsprozessen, die an Grenzflächen stattfinden, ist das Modell sehr gut anwendbar. Als Einschränkung gegenüber dem realen Zustand wird angenommen, daß die Grenzfläche frei von atomaren Stufen ist.

Auf ein binäres Substrat AC mit einer beliebigen Gitterkonstante a_{AC} soll, wie in den untersuchten Proben geschehen, eine ternäre Schicht (A,B)C mit der Gitterkonstante $a_{(A,B)C}$ abgeschieden werden. Die Gitterfehlpassung

$$f = \frac{a_{(A,B)C} - a_{AC}}{a_{AC}} \quad (41)$$

gibt die relative Gitterkonstantendifferenz (*Misfit*) der beiden Materialien wieder.

Liegt ein Misfit von weniger als 1 % vor, was auf das Materialsystem ZnSe/Zn_{0,8}Cd_{0,2}Se zutrifft, dann wächst bis zu einer Dicke von einigen 10 nm die Schicht elastisch verspannt und damit pseudomorph zum ZnSe auf. Die Abmessungen des Gitters werden parallel zur Substratoberfläche dem Substrat angepaßt und senkrecht dazu entsprechend deformiert. Die aufwachsende Schicht besitzt eine größere Gitterkonstante als die Unterlage, also wird die Elementarzelle parallel zur Grenzfläche gestaucht und in Wachstumsrichtung gestreckt (s. Abbildungen Abbildung 23a und b). In den Proben liegen generell (001)-Grenzflächen vor, so daß sich bei isotropen elastischen Eigenschaften des aufwachsenden Materials parallel zur Grenzfläche eine tetragonale Verzerrung ergibt.

Für die Deformation des Gitters wird eine bestimmte Energie benötigt, die mit größer werdender Schichtdicke zunimmt. An einem kritischen Wert h_c übersteigt die zur elastischen Deformation benötigte Energie jenen Wert, der ausreicht, um Fehlpassungsversetzungen zu erzeugen. Es setzt die plastische Relaxation ein und das aufwachsende Gitter wird durch die Bildung von Fehlpassungsversetzungen, den Misfitversetzungen, an das Gitter der Unterlage angepaßt (siehe Abbildung 23c).

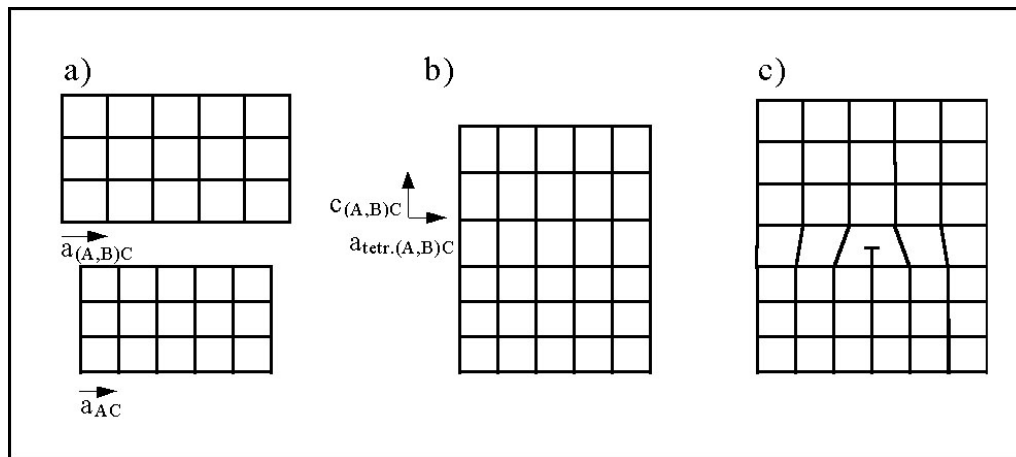


Abbildung 23: Gitteranpassung, a) zwei kubische Gitter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten, b) Gitteranpassung durch elastische Deformation, c) Gitteranpassung durch plastische Deformation und Einbau einer Fehlpassungsversetzung

Im folgenden sollen die in der Schicht gespeicherte elastische Energie und die kritische Schichtdicke genauer betrachtet werden. In der Literatur werden insbesondere zur Berechnung der kritischen Schichtdicke unterschiedliche Ansätze vorgeschlagen ([Frank], [van der Merve], [People] sowie [Matthews]). Die Unterschiede in der Herangehensweise führen zu Differenzen in der ermittelten kritischen Schichtdicke und dem Gültigkeitsbereich. Im weiteren soll den Betrachtungen von Matthews und Blakeslee gefolgt werden, deren Modell die Existenz einer aus der Unterlage in die Schicht durchstoßenden Versetzung voraussetzt und 90°-Versetzen in den Grenzflächen zur Relaxation annimmt. Dieser Umstand ist bei der Abschätzung von Bildungsenergien für Misfitversetzungen entscheidend.

Die in der aufwachsenden Schicht gespeicherte elastische Energie E_{el} ist pro Flächeneinheit definiert als:

$$E_{el} = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} f^2 \cdot h, \quad (42)$$

hierbei bedeuten:

- μ - elastischer Schermodul
- ν - Poissonverhältnis
- h - Schichtdicke .

Für den Einbau einer Misfitversetzung wird ebenfalls eine bestimmte Energie E_D (D - Dislocation) pro Flächeneinheit benötigt:

$$E_D = 2 \cdot \frac{\mu \cdot b^2}{4\pi \cdot (1-\nu) \cdot l} \ln\left(\frac{\alpha_D \cdot h}{b}\right) \quad (43)$$

mit:

b - Burgersvektor der Misfitversetzung,

l - Abstand zwischen den Misfitversetzungen,

α_D - Parameter für die Energie des Versetzungskerns (*Corefaktor*).

Der Vorfaktor 2 in Gleichung (43) berücksichtigt die Existenz zweier senkrecht aufeinander stehender Typen von Misfitversetzungen. Die in der Schicht nach der Bildung von Misfitversetzungen verbleibende Verspannung ε ergibt sich aus:

$$\varepsilon = f - \frac{b}{l}$$

Somit läßt sich die totale Energie als die Summe von (42) und (43) beschreiben, wobei in (42) $f = \varepsilon$ und in (43) $l = b/(\varepsilon - f)$ gesetzt werden:

$$E = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \varepsilon^2 h + \frac{\mu b(f - \varepsilon)}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{\alpha_D \cdot h}{b}\right) \quad (44)$$

Die totale Energie nimmt bei einer gegebenen Schichtdicke h für eine bestimmte Verspannung $\varepsilon = \varepsilon_0$ ein Minimum ein:

$$\varepsilon_0 \cdot h = \frac{b}{8\pi \cdot (1+\nu)} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_D \cdot h}{b}\right) \quad (45)$$

Ist $\varepsilon_0 > f$, so wird die Verspannung durch elastische Relaxation abgebaut. Bei $\varepsilon_0 < f$ erfolgt dagegen der Einbau von Misfitversetzungen. Die kritische Schichtdicke h_c ergibt sich für $\varepsilon_0 = f$:

$$h_c = \frac{b}{8\pi \cdot (1+\nu) \cdot f} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_D \cdot h}{b}\right) \quad (46)$$

Die kritische Schichtdicke hängt also einerseits vom Misfit und den mechanischen Eigenschaften der aufwachsenden Schicht ab. Sie wird andererseits aber auch vom Typ der spannungsabbauenden Versetzung, ihrem Burgersvektor und ihrer Energie pro Längeneinheit bestimmt.

Marée et al. stellten fest, daß die Bildung von 60°-Versetzen in der Zinkblende-Struktur für den Abbau der Verspannung weniger effizient ist [Marée]. In der Gleichung (46) muß somit der Faktor $2(1-\nu/4)$ hinzugefügt werden:

$$h_c = \frac{b \cdot \left(1 - \frac{\nu}{4}\right)}{4\pi \cdot (1 + \nu) \cdot f} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_D \cdot h}{b}\right) \quad (47)$$

Unter Ansatz von: $b = 4,0 \text{ Å}$, $\nu = c_{12}/(c_{11} + c_{12}) = 0,32$, $f(\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}) = 0,014$ und $\alpha_D = 4$ ([Marée]) ergibt sich eine kritische Schichtdicke von $h_c = 7 \text{ nm}$. Dieser sehr geringe Wert ist durch die vorausgesetzte Existenz von durchstoßenden Versetzungen begründet, so daß keine Energie für die Bildung neuer Versetzungen aufgewendet werden muß. Berechnungen, welche die Bildung neuer Versetzungen einbeziehen [Marée], führen zu einer kritischen Schichtdicke von

$$h_c = 30..50 \text{ nm} .$$

Auf die Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen Verspannungs- und Deformationsenergie gehen auch die Betrachtungen von Cohan-Solal et al. zurück [Cohan-Solal]. Die Berechnung der Deformationsenergie für ein vorgegebenes Versetzungsnetzwerk in der Grenzfläche gelingt den Autoren unter Verwendung des Ansatzes von Keating für Valenzkraftfelder [Keating]. Die Untersuchungen bezüglich der II-VI-Verbindungshalbleiter zeigen, daß die kritische Schichtdicke im wesentlichen nur vom Misfit abhängig ist:

$$h_c = \frac{A^*}{\sqrt{f^3}} \quad (48)$$

Der Proportionalitätsfaktor A^* nimmt für viele der Heteroepitaxiesysteme mit einem Misfit $f < 0,1$ einen Wert von 0,15 an, wobei die kritische Schichtdicke in Atomlagen angegeben wird. Für das System $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ ($f = 0,014$) erhält man damit eine kritische Schichtdicke von:

$$h_c = 42 \text{ nm} .$$

In der Berechnung der Deformationsenergie wurde jedoch die Energie der Versetzungen nicht berücksichtigt, so daß die kritische Schichtdicke größer ist.

Zusammenfassend muß man feststellen, daß für jeden Ansatz zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke Näherungen notwendig sind, die letztlich eine absolute Angabe erschweren.

5.1.1. Entstehung von Grenzflächendefekten

Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, handelt es sich bei den Fehlpassungsversetzungen in der Zinkblende-Struktur vorwiegend um 60° -Versetzungen. Durch die Aufspaltung vollständiger Versetzungen (Typ: *Glide Set*) können zwei Teilversetzungen generiert werden, die Burgersvektoren von $1/6 \langle 112 \rangle$ besitzen. Die Bildung der Versetzungen zum Abbau von elastischen

Verspannungen in gleichmäßig dicken Epitaxieschichten läßt sich im wesentlichen durch drei grundsätzliche Mechanismen beschreiben ([Marée], [Albrecht]).

Aus dem Substrat in die Schicht verlaufende Versetzungen können durch die Scherspannung in der Grenzfläche so gleiten, daß sich der Abschnitt vergrößert, der in der Grenzfläche liegt und somit einen größeren Beitrag zum Spannungsabbau leistet (siehe Abbildung 24a).

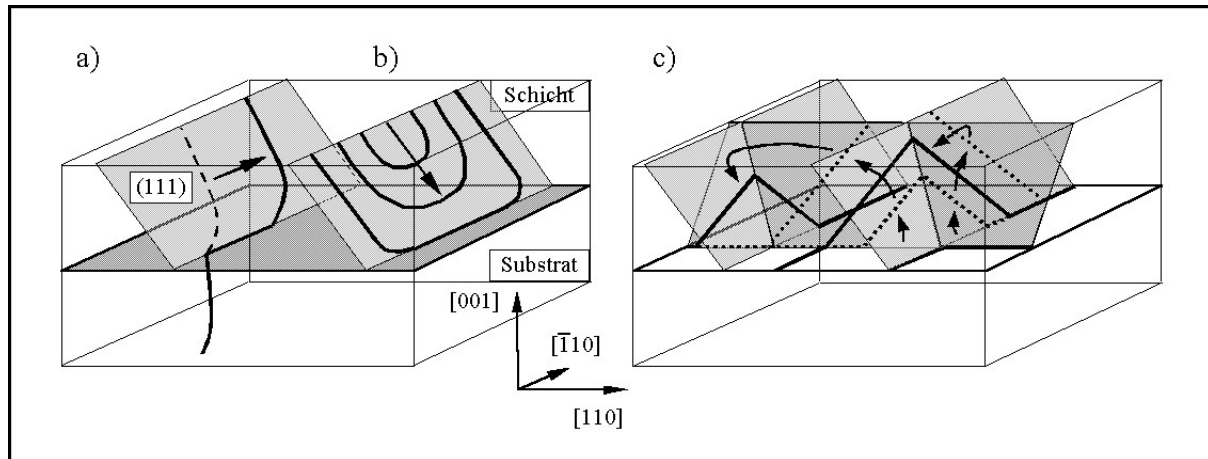


Abbildung 24: Entstehung von Fehlpasungsversetzungen, a) Durchstoßversetzung, b) Versetzungsschleife, c) Hagen-Strunk-Mechanismus

Eine zweite Möglichkeit zur Bildung von Misfitversetzungen ist die Entstehung von Versetzungsschleifen (*half loops*). Ausgehend von der Schichtoberseite bewegen sie sich bei Überschreitung der kritischen Schichtdicke, entlang der $\{111\}$ -Gleitebenen bis zur Grenzfläche (vgl. Abbildung 24b. Nach Erreichen der Grenzfläche bewegen sich die zur Schichtoberseite gerichteten Abschnitte der Versetzungsschleife voneinander weg, so daß die Länge der Versetzungslinie in der Grenzfläche zunimmt.

Der Hagen-Strunk-Mechanismus setzt zwei senkrecht zueinander liegende Versetzungen in der Grenzfläche sowie eine Schichtdicke von weniger als 500 nm voraus [Hagen]. Der Schnittpunkt der beiden Versetzungen ist energetisch so ungünstig, daß sich eine Trennung so vollzieht, daß ein rechtwinkliges Teilstück zurückbleibt und sich der zweite Abschnitt durch Gleiten auf zwei $\{111\}$ -Ebenen vom ehemaligen Schnittpunkt entfernt (siehe Abbildung 24). Dieser Gleitprozeß kann bis zur Teilung der Versetzungslinie an der Schichtoberseite führen, so daß aus ursprünglich zwei nunmehr drei Versetzungen entstanden sind. Durch das weitere Wirken der Verspannung bewegen sich die zur Oberfläche gerichteten Abschnitte entlang der Gleitebenen und vergrößern dabei den Anteil der Versetzungslinie in der Grenzfläche. Somit stehen effektive Mechanismen für die Bildung und die Vervielfachung von Misfitversetzungen zur Verfügung.

5.1.2. Zur atomaren Struktur der Grenzflächen

Im Abschnitt 3.1 wurde schon kurz auf die Vorbehandlung der GaAs-Substrate eingegangen. Das Wachstum der Schichten erfolgt auf rekonstruierten (001)-Oberflächen, die durch die Absättigung von freien Bindungen entstehen. Das GaAs-Substrat besitzt nach der thermischen Desoxidation eine aufgerauhte, $p(3 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche [Hoffmann96]. Aufgrund des fehlenden As-Gegendrucks in der Wachstumskammer ist die GaAs-Oberfläche an As verarmt und mit Ga angereichert. Eine Bildung von Ga_2Se_3 bei der nachfolgenden Abscheidung von ZnSe, wie sie durch [Li] festgestellt wurde, ist in den vorliegenden Proben dadurch eingeschränkt, daß die Oberfläche zuerst mit Zn bedeckt wird und dann die Se-Zufuhr geöffnet wird. Mit dem Auftreffen des Se beginnt auf diese Weise unmittelbar das Wachstum von ZnSe [Hoffmann96].

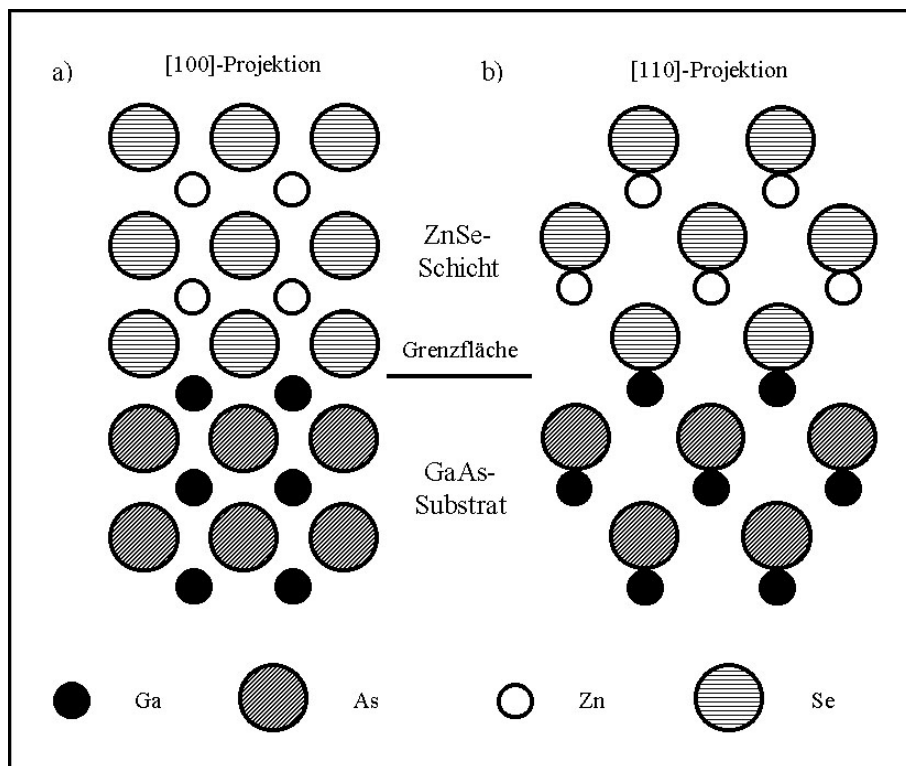


Abbildung 25: Ideale Atomare Struktur der GaAs/ZnSe-Grenzfläche, a) [100]-Projektion, b) [110]-Projektion

Die Ausbildung von Ga-Se-Bindungen erscheint jedoch günstiger als die durch Physisorption entstandenen Ga-Zn-Bindungen. An der Grenzfläche zwischen dem GaAs-Substrat und der ZnSe-Pufferschicht ergibt sich somit die atomare Abfolge Ga/As/Ga//Se/Zn/Se (siehe Abbildung 25). Die Grenzfläche befindet sich zwischen der Ga- und der Zn-Lage.

Die nach der thermischen Desorption des GaAs rauhe Oberfläche glättet sich nach dem pseudomorphen Aufwachsen von ca. 20 nm ZnSe, was anhand von RHEED-Untersuchungen nachgewiesen wurde [Hoffmann96].

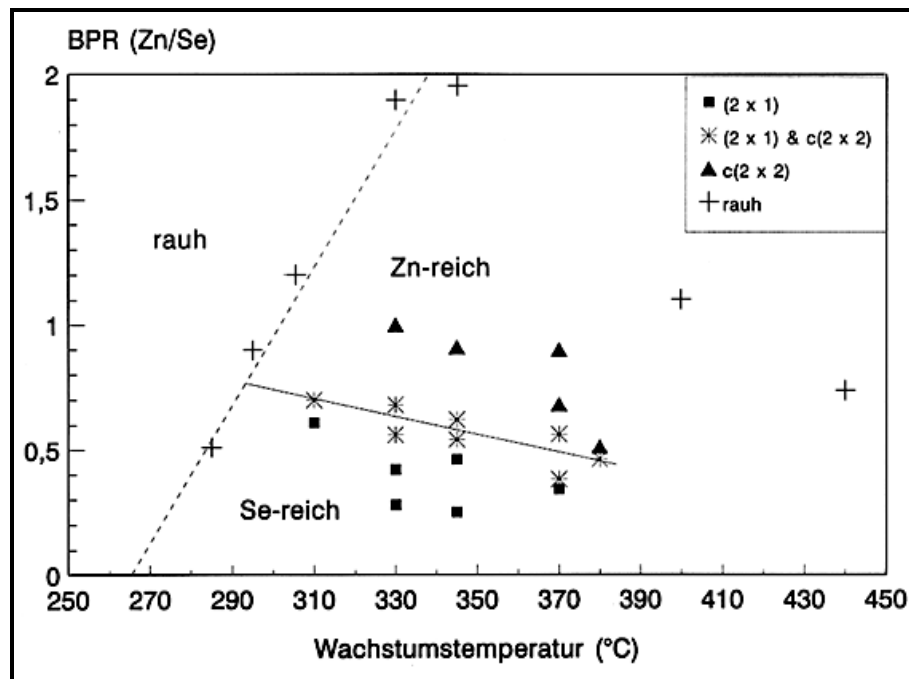


Abbildung 26: Oberflächenphasendiagramm der ZnSe-Pufferschicht (nach [Hoffmann96])

Reichow et al. untersuchten die Relaxationszustände der ZnSe-Oberfläche in Abhängigkeit vom Dampfdruckverhältnis (*beam pressure ratio* – BPR) Zn/Se und der Wachstumstemperatur [Reichow]. Mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Messungen konnten Aussagen über die Perfektion der gewachsenen Schicht durch die Auswertung der Halbwertsbreiten von Rockingkurven erhalten werden. Die höchste Perfektion der ZnSe-Pufferschicht erreicht man unter leicht Se-reichen Bedingungen und bei einer Wachstumstemperatur zwischen 300 und 350 °C. Unter diesen Bedingungen bildet die ZnSe-Pufferschicht eine vorwiegend (2 x 1)-rekonstruierte Oberfläche aus (vgl. Abbildung 26).

Das pseudomorphe Wachstum von Mischkristallverbindungen wie (Zn,Cd)Se, (Zn,Mn)Se oder (Zn,Mg)Se auf dem ZnSe erfolgt unter Aufspaltung der Oberflächenrekonstruktion.

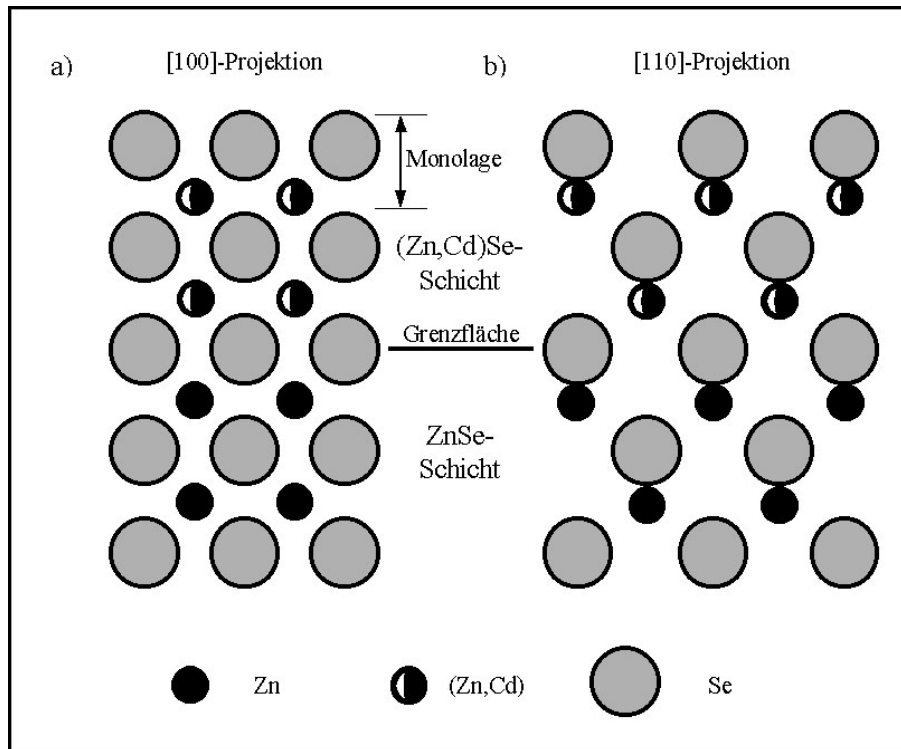


Abbildung 27: Ideale Atomare Struktur der ZnSe/(Zn,Cd)Se-Grenzfläche, a) [100]-Projektion, b) [110]-Projektion

Die Se-reichen Verhältnisse bedingen eine Se-Bedeckung der Unterlage vor dem Aufwachsen des (Zn,Cd)Se. Die atomare Abfolge im Bereich der Grenzfläche lautet in Wachstumsrichtung Se/Zn/Se/Zn/**Se**/(Zn,Cd)/Se/(Zn,Cd)/Se (vgl. Abbildung 27), wobei die Grenzfläche durch die in der Stapelsequenz markierte Se-Monolage gebildet wird. Der Übergang vom ZnSe zum $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ ist jedoch kein abrupter Übergang. Nur jedes fünfte Zn-Atom ist durch Cd ersetzt, somit ergibt sich auf atomarer Basis eine über etwa 2 ML aufgeraute Grenzfläche.

5.1.3. Interdiffusion an der Grenzfläche

Die Grenze zwischen zwei unterschiedlichen Phasen zeichnet sich unter anderem durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung aus. Nach der Abscheidung einer homogenen Mischkristallphase AC auf die Phase BC findet man das in Abbildung 28 ersichtliche Konzentrationsprofil für das Element A. Es gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß keine Durchmischung stattfindet, was nur für eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ der Fall ist.

Eine einfache mathematische Beschreibung für dieses Konzentrationsprofil lautet:

$$x_A(z) = \begin{cases} \text{const.}, > 0 & \text{für } z < 0 \\ 0 & \text{für } z > 0 \end{cases} \quad (49)$$

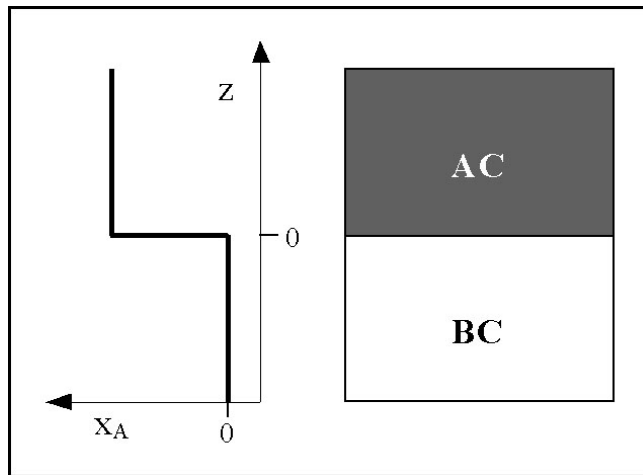


Abbildung 28: Konzentrationsprofil des Elementes A bei $T = 0$ K in einer Idealprobe (links), rechts: schematischer Aufbau der Probe

Da die unterschiedlichen Zusammensetzungen beider Phasen bedingen einen Unterschied der chemischen Potentiale. Er ist die Triebkraft für den Austausch von Atomen über die Grenzfläche hinweg. Bei $T > 0$ K können Platzwechselvorgänge, also Diffusionsprozesse, stattfinden.

Auf die Grundlagen der Diffusion, deren mathematische Beschreibung, die Simulation von Temperexperimenten und die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten für das Materialsystem (Zn,Cd)Se/ZnSe wird im Kapitel 6 eingegangen.

5.2 Defektanalyse durch Beugungskontrastabbildungen

Für die Bestimmung der in einer Grenzfläche befindlichen Defektstruktur ist die Untersuchung einer planaren Proben vorteilhaft, da ausgedehnte Bereiche untersucht werden können. Bei den vorliegenden Proben handelt es sich aber um Schichtstrukturen mit mehreren Grenzflächen, so daß bei der planaren Abbildung von Defekten sowohl die Zuordnung der Defekte zu einer bestimmten Grenzfläche als auch die Bestimmung der Versetzungsdichte erschwert wird. Aus diesem Grund wurde eine Analyse der Defekte an querschnittspräparierten Proben vorgenommen.

Die Untersuchung der Defekte in den Grenzflächen wird durch Artefakte erschwert, die während der Ionenstrahlpräparation entstehen. Diese Artefakte, deren Charakter am Ende dieses Abschnittes beschrieben wird, treten mit besonders großer Dichte im ZnSe auf, da es von den untersuchten Schichten die geringste Härte besitzt. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Kontrasten, die durch Misfitversetzungen einerseits und Präparationsartefakten andererseits hervorgerufen werden, ist deshalb nur für ganz bestimmte Einstrahlrichtungen

möglich. Tatsuoka et al. nutzten diese Technik für die Analyse von Misfitversetzungen im System (Hg,Mn)Te/CdTe [Tatsuoka].

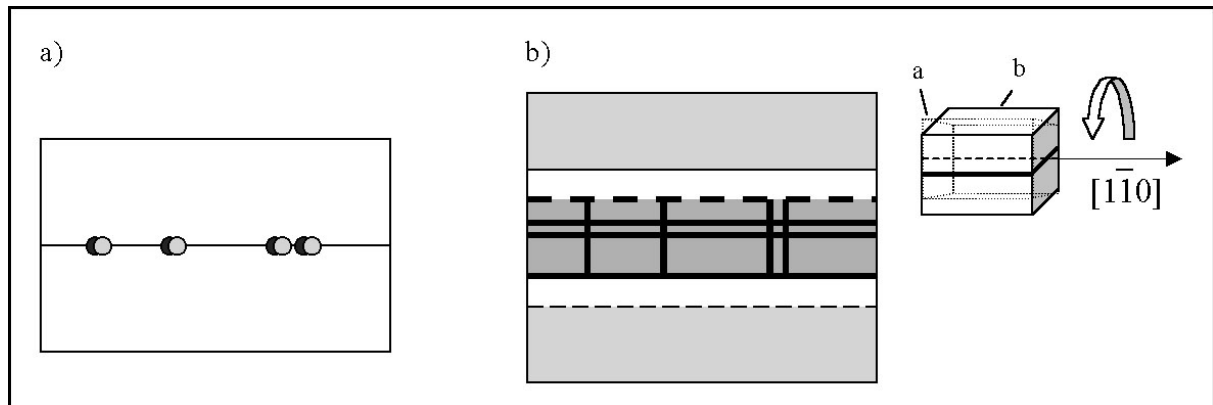


Abbildung 29: Auswahl der Einstrahlrichtung zur Defektabbildung im TEM-Beugungskontrast, a) Einstrahlrichtung parallel $[110]$, b) Probe um $[1 \bar{1} 0]$ gekippt

In der Abbildung 29 sind die verschiedenen Probenorientierungen illustriert. Bei einer Einstrahlung parallel zur $[110]$ -Zonenachse wird die Grenzfläche als Linie abgebildet (siehe Teilbild a). Von Misfitversetzungen verursachte Kontraste erscheinen als kleine Punkte und ähneln den durch die Artefakte verursachten Kontrastmerkmalen. Im Teilbild b) ist die Auswirkung des Kippens der Probe um $[1 \bar{1} 0]$ gezeigt. Durch die schräge Sicht auf die Grenzfläche wird die Grenzfläche als ein breiter Streifen projiziert. Bei der Nutzung dieser Einstrahlrichtung kann ein, wenn auch kleiner, Ausschnitt des Versetzungsnetzwerkes analysiert werden.

5.2.1. Defekte an der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht

Die Auswirkung der unterschiedlichen Probenorientierungen im Experiment ist in der Abbildung 30 zu sehen. Die Abbildung 30a wurde mit einer Einstrahlrichtung parallel $[110]$ aufgenommen, sie zeigt im Grenzflächenbereich gering aufgelöste Kontraste von Misfitversetzungen. Wird die Probe um die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung gekippt, dann werden linienförmige Kontraste sichtbar, die parallel $[110]$ ausgerichtet sind (Abbildung 30b) und sich in dieser Projektion als vertikale Linien manifestieren. Hierbei handelt es sich um 60° -Versetzungen. Zusätzlich erscheinen schräg verlaufende Versetzungslinien, die parallel zur $[100]$ - und $[010]$ -Richtung liegen. Diese Versetzungen besitzen einen Burgersvektor von $1/6 [110]$, so daß sie als 90° -Versetzungen zu identifizieren sind.

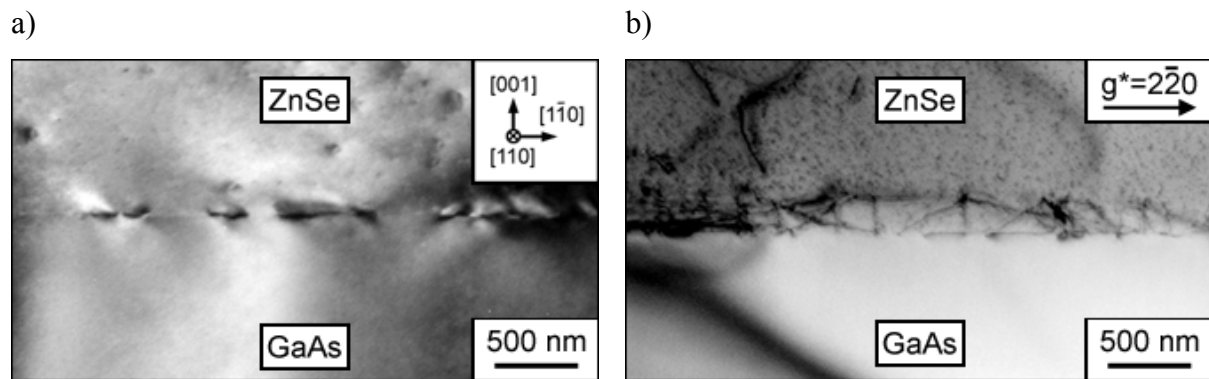


Abbildung 30: Beugungskontrast-Hellfeldabbildungen der Grenzfläche GaAs/ZnSe, a) Einstrahlrichtung parallel [110]-Zonenachse, b) Probe um die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung gekippt

Aus den Beugungskontrastaufnahmen kann nur eine lineare Misfitversetzungsichte ermittelt werden, da die Versetzungen parallel $[1 \bar{1} 0]$ nicht abgebildet werden. Unter der Annahme gleicher linearer Versetzungsichten parallel $[110]$ und $[1 \bar{1} 0]$ läßt sich die Flächendichte der Misfitversetzungen bestimmen.

Die lineare Dichte der parallel $[110]$ ausgerichteten Versetzungen beträgt etwa $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, was einem mittleren Abstand von 200 nm entspricht [Kirmse97a]. Der größere Wert im Vergleich zum theoretischen Abstand (115 nm) läßt sich damit begründen, daß die Versetzungslinien parallel $[100]$ und $[010]$ ebenfalls zum Spannungsabbau beitragen. Die Dichte dieser Versetzungen beträgt etwa $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse, die Arnold an planar präparierten Bereichen der gleichen Grenzfläche erhalten hat [Arnold].

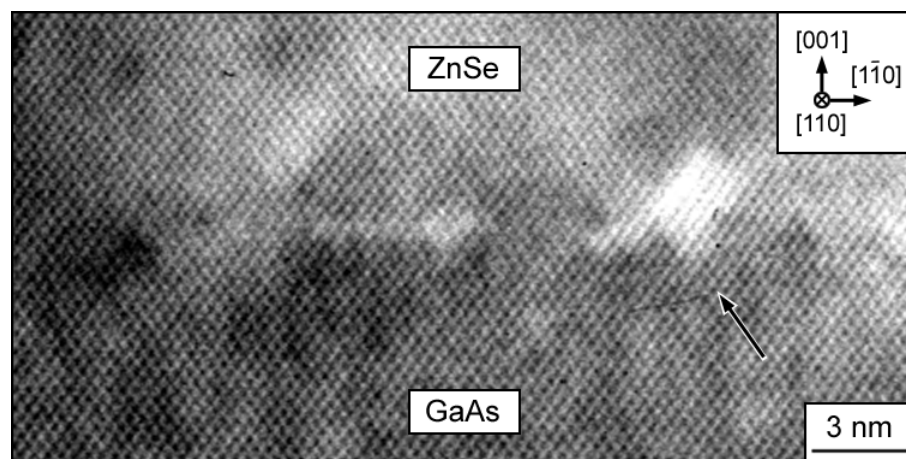


Abbildung 31: HRTEM-Abbildung der ZnSe/GaAs Grenzfläche mit 60°-Versetzung (Pfeil: eingeschobene Netzebene)

Im folgenden soll die atomare Struktur der parallel $[110]$ ausgerichteten Versetzungen untersucht werden. Dazu werden hochauflösende Gitterabbildungen des Grenzflächenbereiches ZnSe/GaAs genutzt. Die Lokalisierung der Grenzfläche im Experiment bereitet jedoch

aufgrund der geringen Kontrastunterschiede der Bereiche GaAs-Substrat und ZnSe-Pufferschicht Schwierigkeiten (siehe Abbildung 31). Der Kontrast beruht auf den unterschiedlichen Streuverhalten der in den Materialien enthaltenen Atome. Eine Ordnungszahlbetrachtung für GaAs: Ga (31) und As (33) sowie für ZnSe: Zn (30) und Se (34) ergibt für beide Substanzen eine mittlere Ordnungszahl von 32, wodurch verständlich wird, daß die Kontrastunterschiede zu gering und die Grenzfläche nicht deutlich sichtbar ist.

Der Pfeil in der Abbildung 31 markiert eine eingeschobene Ga-As-Netzebene, an deren Ende eine Versetzung liegt. Der Abstand zwischen den Versetzungen ist aufgrund des geringen Misfits so groß, daß im mittels HRTEM abgebildeten Bereich (etwa 100 nm laterale Abmessung) nur zufällig eine Versetzung zu finden ist.

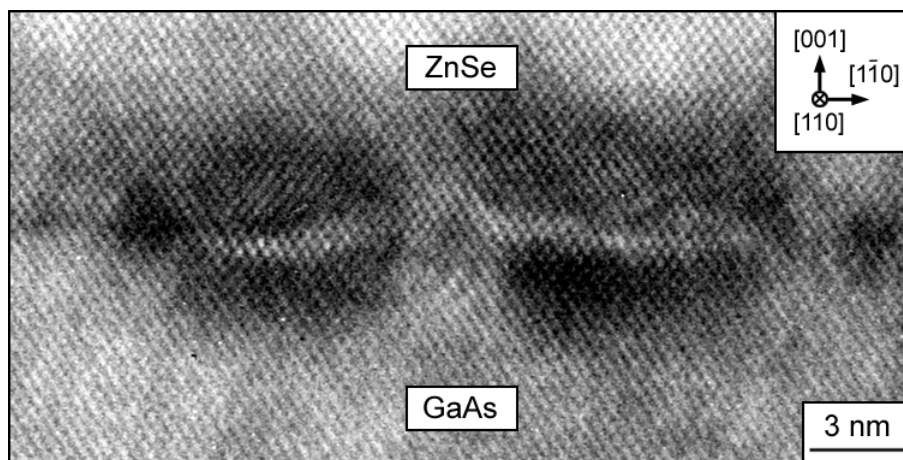


Abbildung 32: HRTEM-Abbildung der Grenzfläche ZnSe/GaAs

An der Grenzfläche ZnSe/GaAs zeigen sich zusätzlich zu den Versetzungen Kontrastphänomene, die in der Abbildung 32 gezeigt sind. Die (111)-Netzebenen verlaufen ohne Unterbrechung über die Grenzfläche hinweg, werden aber in diesem Bereich leicht verbogen, ohne eine Versetzung zu bilden.

Für die Erzeugung von atomar ebenen Grenzflächen ist eine entsprechend glatte Substratoberfläche erforderlich. Befinden sich auf dieser Fläche Erhebungen oder Vertiefungen, so vererben sich diese bis zu einer von der Rauigkeit der Unterlage abhängigen Schichtdicke. Die ist insbesondere bei der Abscheidung von sehr dünnen Schichten von Bedeutung.

In der Abbildung 33 ist die Beugungskontrastabbildung der GaAs/ZnSe-Grenzfläche zu sehen. Die vorhandenen Mulden mit Abmessungen von etwa 5-10 nm Tiefe und 10-20 nm Breite sind deutlich zu erkennen. Die Ursache für die Vertiefungen muß in der Vorbehandlung der Substrate gesucht werden.

Die Oberflächen der GaAs-Substrate werden in einem solchen Zustand kommerziell angeboten, so daß ohne weitere naßchemische oder ähnliche Vorbehandlung ein in der Wachstums-

ammer durchzuführender thermischer Desorptionsschritt ausreicht, um eine für das Wachstum günstige Oberfläche zu erhalten.

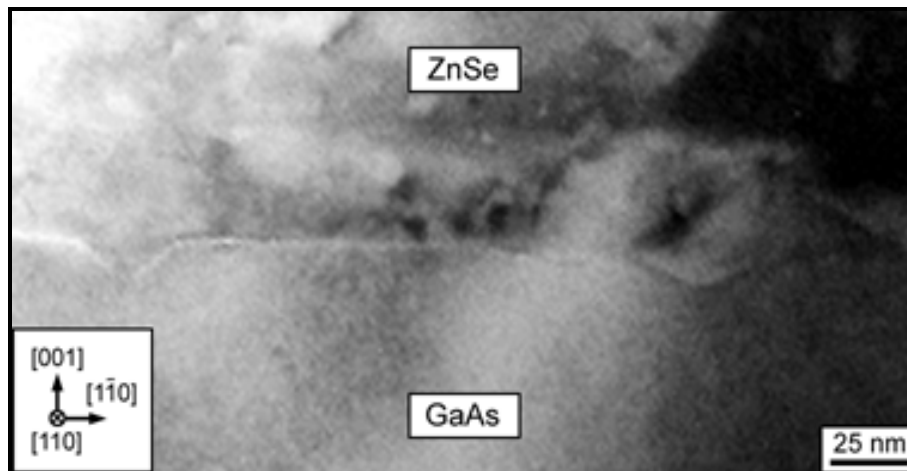


Abbildung 33: Beugungskontrastabbildung (Hellfeld) der Grenzfläche ZnSe/GaAs

Durch die Erwärmung des Substrates auf eine Temperatur von etwa 500 °C bewirkt man die Desorption der oberflächlich gebildeten Oxidschicht. Die dabei entstehende Oberfläche zeigt im RHEED-Beugungsbild stabförmige Reflexe, die auf eine überwiegend glatte Oberfläche hinweisen. Die Vertiefungen sind demzufolge so unregelmäßig verteilt, daß sie keinen Einfluß auf das Beugungsbild besitzen.

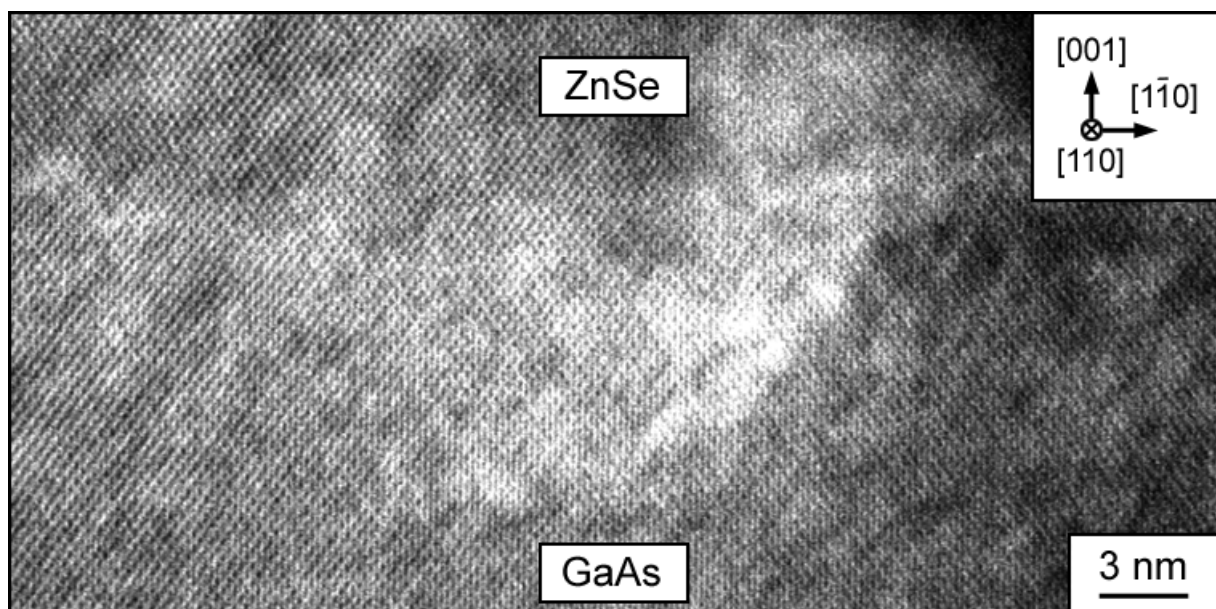


Abbildung 34: HRTEM-Abbildung einer im GaAs-Substrat befindlichen, mit ZnSe aufgefüllten Mulde

Wie in der hochauflösten Gitterabbildung ersichtlich ist (Abbildung 34), befinden sich im Muldenbereich keine Versetzungen. Eine eindeutige Identifizierung, ob es sich hier tatsächlich um eine mit ZnSe aufgefüllte Vertiefung im GaAs-Substrat oder aber um eine Dickenmodulation im durchstrahlten Bereich handelt, kann an dieser Stelle noch nicht

erfolgen. Im Kapitel 7 wird jedoch mit Hilfe von dünn abgeschiedenen ZnSe-Lagen bewiesen, daß nach der thermischen Desorption tatsächlich Mulden im GaAs-Substrat existieren.

Der zeitliche Ablauf des Auffüllens eine Mulde mit ZnSe ließe sich durch ein Experiment nachvollziehen, bei dem nach jeweils etwa 10 Monolagen ZnSe z.B. 2 Monolagen CdSe zur Markierung abgeschieden werden.

5.2.2. Defekte an den Grenzflächen der ternären Schicht

Die unterkritisch gewachsene (Zn,Cd)Se-Schicht erweist sich, wie erwartet, in der Beugungs-kontrastabbildung als versetzungsfrei (siehe Abbildung 35a). Die Untersuchungen zeigen, daß bei dieser Schichtdicke vollständig elastisch verspannte Schichten von $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ vorliegen [Kirmse97b]. Die senkrecht über die Schicht verlaufende Kontrastmodulation wird durch präparationsbedingte Dickenänderungen verursacht.

In der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht (siehe Abbildung 35b) setzt nach Überschreitung der kritischen Schichtdicke von etwa 70 nm die plastische Relaxation ein, es werden Misfit-versetzungen ausgebildet. Es lassen sich, in Analogie zur Grenzfläche ZnSe /GaAs, zwei Scharen von Versetzungen unterscheiden. Die vertikal verlaufenden Versetzungslinien sind die 60° -Versetzungen, die schräg, parallel zu [100] und [010] verlaufenden Versetzungen sind die 90° -Versetzungen. Die mittlere lineare Versetzungsdichte wird unter der Anmerkung, daß hier nur ein Bereich von etwa 3 μm abgebildet ist und daß möglicherweise nicht alle Versetzungen berücksichtigt werden können, zu $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Der Abstand zwischen den Versetzungen beträgt damit im Mittel etwa 300 nm. Der theoretische Abstand bei dem geometrischen Misfit von $f = 0,014$ zwischen $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ und ZnSe ist etwa 20 nm. Demnach besitzt die (Zn,Cd)Se-Schicht noch einen hohen elastischen Deformationsanteil. Es ist anzumerken, daß bei deutlich unterschiedlicher Schichtdicke der (Zn,Cd)Se- und der abdeckenden ZnSe-Schicht annähernd gleiche Versetzungsdichten gefunden wurden. Die Ursache hierfür läßt sich an der Probe mit einer 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht gut erklären.

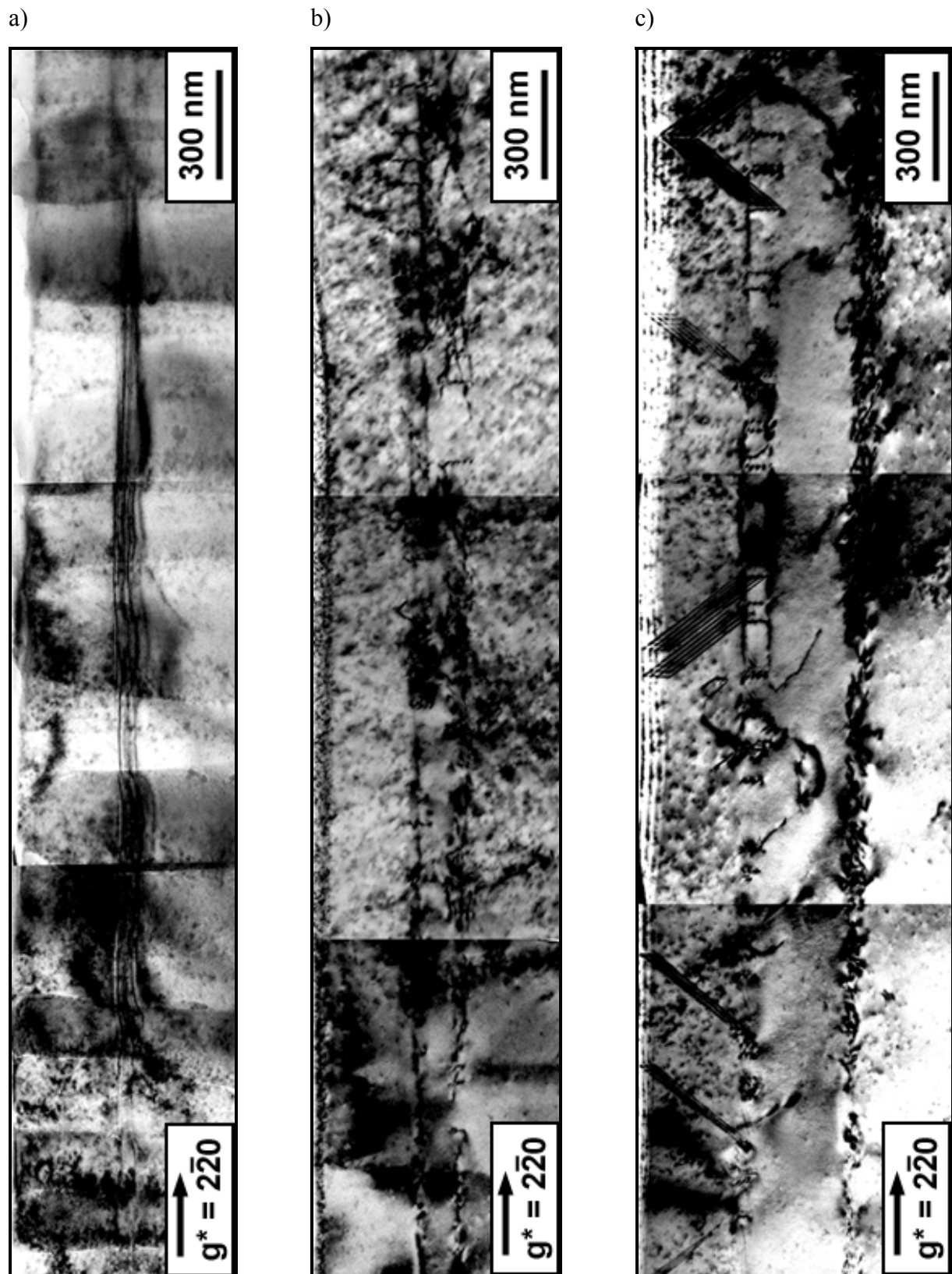


Abbildung 35: TEM-Hellfeldabbildungen der unterschiedlich dicken (Zn,Cd)Se-Schichten eingebettet in ZnSe; a) 30 nm, b) 100 nm und c) 300 nm dicke Schicht

Die Abbildung 35c) zeigt die Beugungskontrastaufnahme dieser Schicht. Die Grenzfläche zur ZnSe-Pufferschicht ist mit sehr vielen, im einzelnen nicht mehr auflösbaren Versetzungen behaftet. Diese Schicht kann jedoch als nahezu vollständig plastisch relaxiert angesehen werden. Der Versetzungsabstand ist in diesem Fall kleiner als 50 nm, was einer linearen Dichte von etwa $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. In der Grenzfläche zur ZnSe-Deckschicht findet man dagegen eine im Vergleich zur 100 nm dicken Schicht nur wenig erhöhte lineare Versetzungsdichte von etwa $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Im abgebildeten Bereich sind keine Versetzungslinien parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen vorhanden. Dafür haben sich Stapelfehler gebildet, die in der Grenzfläche zur Deckschicht von Partialversetzungen begrenzt werden [Kirmse97b].

Somit ist festzustellen, daß mit zunehmender (Zn,Cd)Se-Schichtdicke, also mit einer stärkeren Relaxation hin zur eigenen Gitterkonstante, in der ZnSe-Deckschicht größere Verspannungen abgebaut werden müssen. Die 90° -Versetzungen sind dabei weniger effektiv als die Partialversetzungen, so daß man an der Grenzfläche zwischen der 300 nm dicken ternären Schicht und der Deckschicht neben den 60° -Versetzungen nur noch die Partialversetzungen und die damit verbundenen Stapelfehler findet.

Die unterschiedliche Versetzungsdichte in der unteren im Vergleich zur oberen Grenzfläche ist auf die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von ZnSe und (Zn,Cd)Se zurückzuführen. Das "weiche" ZnSe fängt die durch den geometrischen Misfit hervorgerufenen Kräfte durch elastische Deformationen in größeren Bereichen ab, als es im Mischkristall (Zn,Cd)Se möglich ist. Aus diesem Grund bilden sich bei gleicher Schichtdicke trotz gleichem, wenn auch vom Vorzeichen her entgegengesetzten Misfit, unterschiedliche Versetzungsdichten aus. Ein zusätzlicher Hinweis auf die größere mechanische Stabilität der aktiven Schicht ist die geringere Dichte der durch die Ionenstrahlpräparation hervorgerufenen Defekte.

Begleitend zu den Untersuchungen im Beugungskontrast sollen HRTEM-Untersuchungen die gewonnenen Erkenntnisse unterstützen.

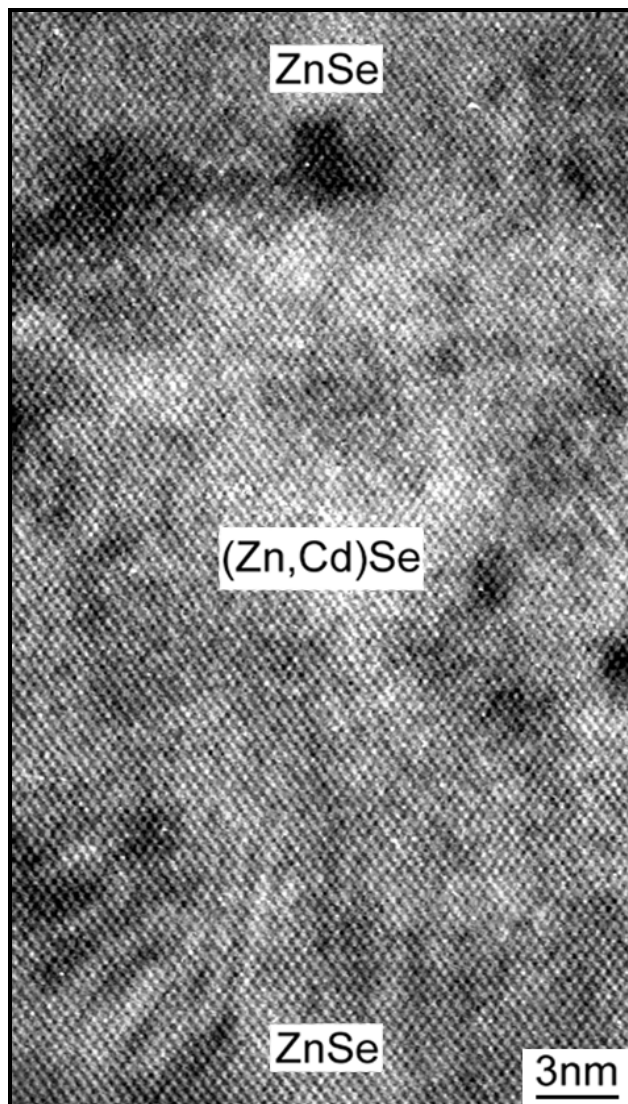


Abbildung 36: HRTEM-Abbildung der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht in [110]-Richtung

Die Abbildung 36 zeigt die unterkritisch gewachsene (Zn,Cd)Se-Schicht, wie auch in den folgenden Aufnahmen in [110]-Einstrahlrichtung für 100 nm und 300 nm dicke Schichten. In Übereinstimmung mit dem Befund aus der Beugungskontrastaufnahme zeigen sich im Grenzflächenbereich keine Defekte ([Kirmse97c], [Kirmse96]). Die Grenzflächen lassen sich wegen ihrer Perfektion und des fehlenden Ordnungszahlkontrastes mit bloßem Auge nicht lokalisieren. Dazu müssen die Techniken der digitalen Bildanalyse herangezogen werden. Die Moiré-Muster (siehe z. B. unten links in Abbildung 36) sind durch kristalline, Oberflächenbeläge auf der Probe verursacht, die während der TEM-Untersuchung entstehen. Eine Ursache könnte die Rekristallisation der durch das Ionenstrahldünne amorphisierten Oberflächenschicht sein.

Im Unterschied zur 30 nm dicken Schicht zeichnen sich die Grenzflächen der 100 nm (Zn,Cd)Se-Schicht aufgrund der entstandenen Fehlpassungsversetzungen deutlicher ab (vgl.

Abbildung 37). An der Grenzfläche zur Deckschicht (siehe Abbildung 37a) lassen sich in der Gitterabbildung Fehlpassungsversetzungen anhand eingeschobener ZnSe-Halbebenen identifizieren (durch Pfeile markiert), es handelt sich hier in Analogie zur Grenzfläche ZnSe/GaAs um 60° -Versetzen. Von dieser Grenzfläche gehen zusätzlich planare Defekte aus.

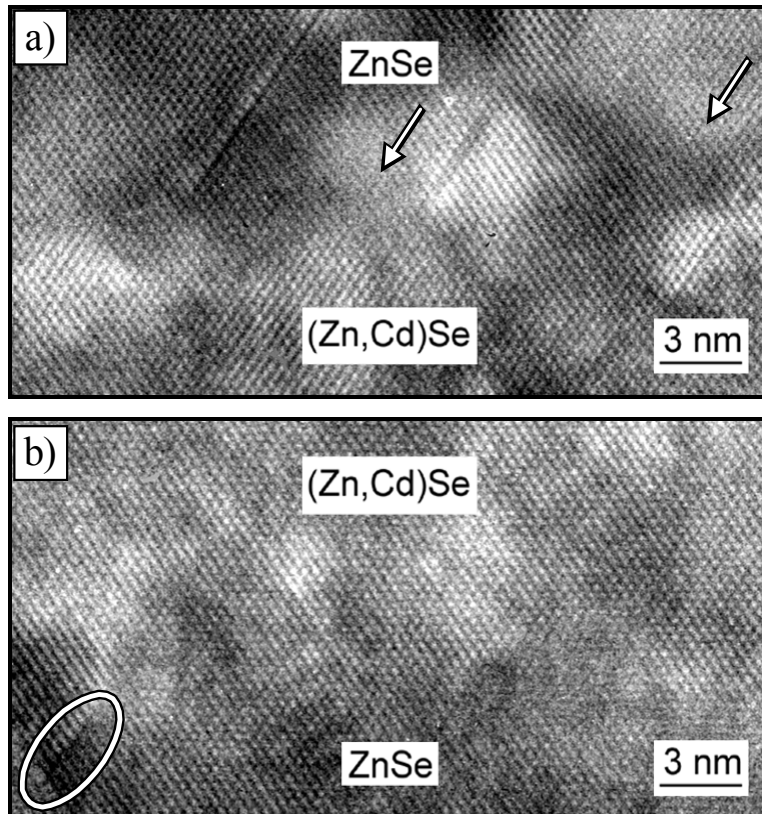


Abbildung 37: HRTEM-Abbildungen der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht in [110]-Richtung, a) Grenze zwischen ZnSe-Deckschicht und (Zn,Cd)Se, b) (Zn,Cd)Se/ZnSe-Pufferschicht

Im abgebildeten Ausschnitt der Grenzfläche zur ZnSe-Pufferschicht (Abbildung 37b) sind nur lokale Verspannungen sichtbar, die zur Verbiegung von Netzebenen führen (siehe Markierung unten links). Die Abbildung einer Versetzung ist allerdings nur zufällig möglich, da der mittlere Versetzungsabstand, wie aus den Beugungskontrastaufnahmen abgeschätzt, etwa 300 nm beträgt. Es kann geschlußfolgert werden, daß die Defekte nicht von einer bestimmten (001)-Netzebene der Grenzfläche ausgehen, sondern ihren Ursprung offensichtlich in unterschiedlichen Netzebenen haben. Ursache dafür kann einerseits eine uneben gewachsene Grenzfläche sein. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die Lage der Versetzungen in der Grenzfläche nicht der energetisch günstigsten Position entspricht. Zum anderen ist nicht auszuschließen, daß durch die Ionenstrahlpräparation eine Veränderung der Realstruktur des sehr empfindlichen Probenmaterials geschieht.

Entsprechend den Erkenntnissen aus den Beugungskontrastuntersuchungen liegt an den Grenzflächen der 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht die größte Defektdichte vor. Die in Abbildung 38a gezeigte Grenzfläche zur Deckschicht zeigt die erwarteten Misfitversetzungen, es sind wiederum eingeschobene ZnSe-Netzebenen. An der Grenzfläche zur Pufferschicht (siehe b) werden nur deformierte Netzebenen gefunden (siehe ovale Markierung). Die dunklen Bildkontraste im Grenzflächenbereich weisen auf vorhandene Spannungen hin.

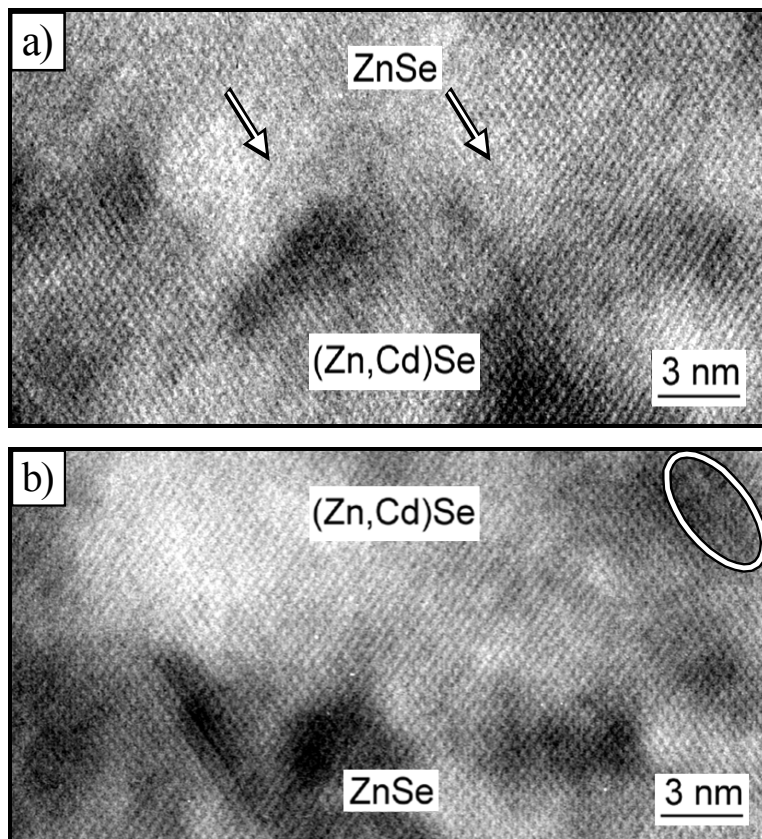


Abbildung 38: HRTEM-Abbildungen der 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht in [110]-Richtung, a) Grenze zwischen (Zn,Cd)Se/ ZnSe-Deckschicht, b) ZnSe-Pufferschicht/(Zn,Cd)Se. Der umrandete Bereich beinhaltet eine vermutlich auf die Ionenstrahlpräparation zurückgehende Störung.

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Interdiffusion sind nunmehr die Grenzflächenstruktur und die Versetzungsdichten an den Grenzflächen in Abhängigkeit von der Schichtdicke bekannt.

5.2.3. Präparationsartefakte

In den bisher gezeigten Abbildungen ist deutlich sichtbar, daß trotz einer Präparation, die der geringen Härte des Materials Rechnung trägt, Artefakte entstehen. Als Artefakte werden solche Gitterbaufehler bezeichnet, die in den MBE-gewachsenen Proben nicht ursprünglich enthalten sind. Das genaue Verständnis der Vorgänge während der Ionenstrahlpräparation erfordert die Betrachtung der Wechselwirkungen der Ionen mit den Probenatomen im Bereich der Oberfläche.

Prinzipiell kommt es beim Ionenbeschuß zur Amorphisierung einer in ihrer Dicke von den Proben- und den Ionenparametern abhängigen Oberflächenschicht ([Chew], [Kirmse93], [Ivey]). Ein deutlicher Beleg für diese Schicht ist der amorphisierte Saum am Rand der präparierten Proben zum Loch. Barna zeigte an Querschnittsproben, die zuvor mit dem Ionenstrahl oberflächlich bearbeitet wurden, wie sich die Dicke der amorphisierten Schicht mit den Bearbeitungsparametern ändert [Barna98].

Die Umordnung der ursprünglichen Struktur geschieht über Stoßkaskaden, die von den auftreffenden Ionen ausgelöst und durch interatomare Stöße vermittelt werden. Die Ionen können sich in die Probe einlagern, was um so wahrscheinlicher ist, je steiler die Ionen auftreffen. In der gleichen Weise verhält sich auch die Eindringtiefe. Der bevorzugte Abtrag einer Atomsorte bei Verbindungen führt zur Anreicherung der anderen Sorte im Oberflächenbereich. HRTEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 39) zeigen solche präparationsbedingte Störungen.

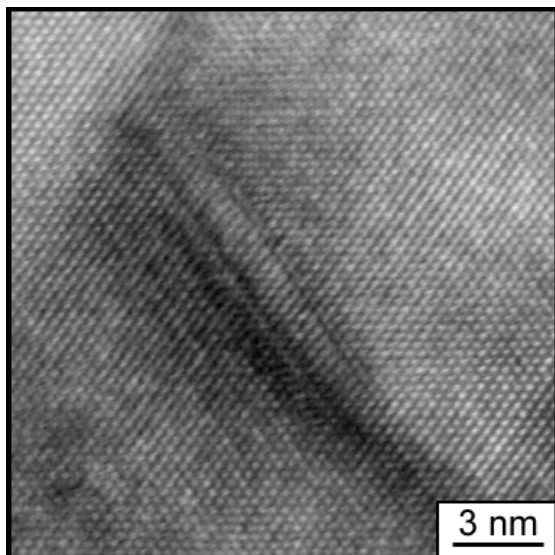


Abbildung 39: HRTEM-Abbildung eines präparationsbedingten Baufehlers im ZnSe in [110]-Projektion

Zur Analyse der Struktur eines solchen Defektes wurde eine Fourierfilterung durchgeführt. In der Abbildung 40a sind die für die Rücktransformation aus dem Fourierraum der $\bar{1}11$ - und der $1\bar{1}\bar{1}$ -Reflex zugelassen worden. Für die Abbildung b) waren es der $1\bar{1}1$ - und der $\bar{1}1\bar{1}$ -Reflexe.

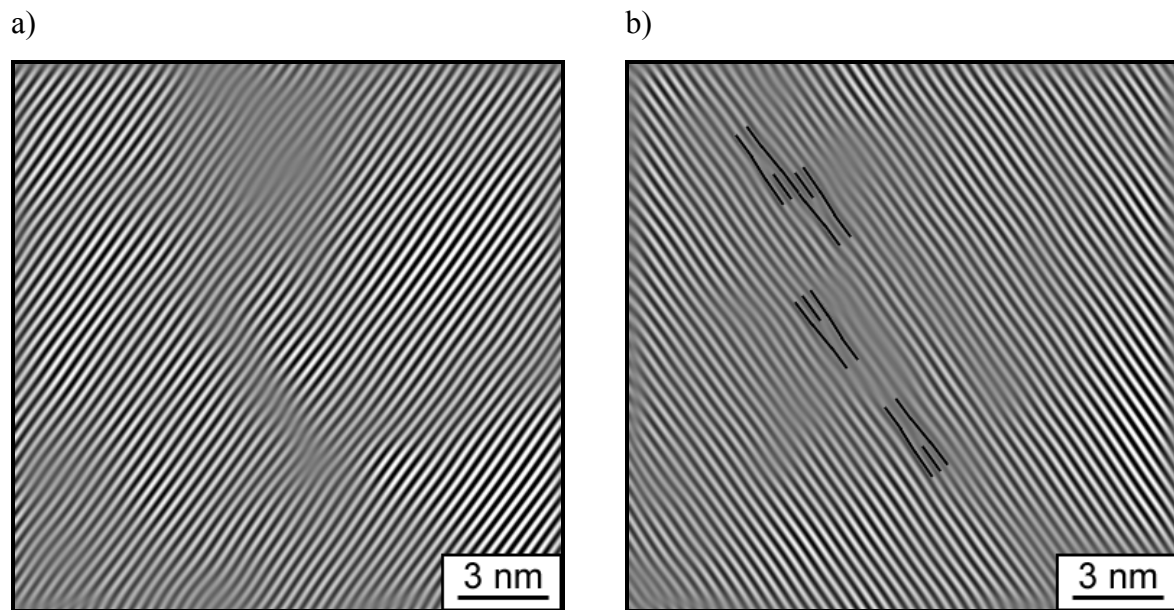


Abbildung 40: Fouriergefilterte HRTEM-Abbildung zur Analyse der Struktur präparationsbedingter Baufehler

Die in der Abbildung 40a sichtbaren Netzebenen sind im Bereich des Defektes verbogen, verlaufen aber durchgängig darüber hinweg. In der Abbildung 40b ist deutlich sichtbar, daß einige Netzebenen enden und andere beginnen (vgl. Markierungen). Die Anzahl der von oben in den abgebildeten Bereich hineinlaufenden Netzebenen ist gleich der Anzahl der unten wieder hinausgehenden. Es liegt also ein Artefakt mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern vor, der wahrscheinlich durch eine Versetzungsschleife innerhalb einer (111)-Netzebene gebildet wird.

6. Interdiffusion an Grenzflächen von Heterostrukturen

Neben den im vorangegangenen Kapitel behandelten Grenzflächendefekten bestimmt auch die chemische Zusammensetzung der Schichten und der Gradient der Zusammensetzung in Grenzflächenbereichen die Leistungsparameter von Bauelementen. In MBE-gewachsenen Strukturen soll deshalb die chemische Zusammensetzung der Grenzflächenbereiche zunächst auf ihren Initialzustand hin untersucht und nachfolgend auf ihre Stabilität bei thermischer Aktivierung geprüft werden. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der EDXS-Untersuchungen zur Interdiffusion an den Grenzflächen GaAs-Substrat/ZnSe-Pufferschicht und ZnSe/(Zn,Cd)Se/ZnSe diskutiert. Ferner werden dazu vergleichend die Resultate der quantitativen HRTEM-Untersuchungen zum Initialzustand der Grenzflächen gezeigt.

6.1 Theoretische Grundlagen der Diffusion

An heteroepitaktischen Grenzflächen treffen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung aufeinander. Dadurch entstehen Unterschiede im chemischen Potential, welche bei Überschreiten der Aktivierungsenergie für die entsprechenden Platzwechselvorgänge zur Interdiffusion führen, also zum Austausch von Atomen über die Grenzfläche hinweg. Die Schärfe des Übergangs von einer Schicht in die benachbarte wird durch die Diffusion senkrecht zur Grenzfläche bestimmt, deshalb sollen die weiteren Betrachtungen auf das eindimensionale Problem der Diffusion in Wachstumsrichtung mit der Ortskoordinate z beschränkt werden.

Die mathematischen Modelle zur zeitlichen Beschreibung des Diffusionsprozesses beruhen auf dem 2. Fickschen Gesetz, einer Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\delta x}{\delta z} D \frac{\delta x}{\delta z}, \quad (50)$$

mit

- x - Konzentration
- τ - Diffusionszeit
- D - Diffusionskoeffizient
- z - Ort.

Im allgemeinen Fall ist der Diffusionskoeffizient von der Konzentration des betrachteten Elements abhängig, für geringe Beimengungen wird jedoch ein von der Konzentration

unabhängiger Diffusionskoeffizient gefunden. Somit läßt sich der Parameter D vor die Differentialoperatoren ziehen und die Gleichung (50) wird zu:

$$\frac{dx}{d\tau} = D \frac{\delta^2 x}{\delta^2 z} \quad (51)$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist die Funktion

$$x(z, \tau) = \frac{x_L - x_S}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4 \cdot D \cdot \tau}}\right) + x_S, \quad (52)$$

mit

- x_L - Konzentration in der Schicht (**L**ayer),
- x_S - Konzentration im Substrat (**S**ubstrate),

wobei erf für die Fehlerfunktion steht und die folgende Form besitzt:

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-\tau^2) d\tau$$

Sie beschreibt die Abhängigkeit der Konzentration von Ort und Zeit für eine einzelne Grenzfläche zwischen zwei halbumendlichen Räumen, wie sie an der Grenzfläche GaAs-Substrat/ZnSe-Pufferschicht vorliegen. Der Zusammenhang ist in der Abbildung 41a für unterschiedlich lange Temperschnitte graphisch dargestellt.

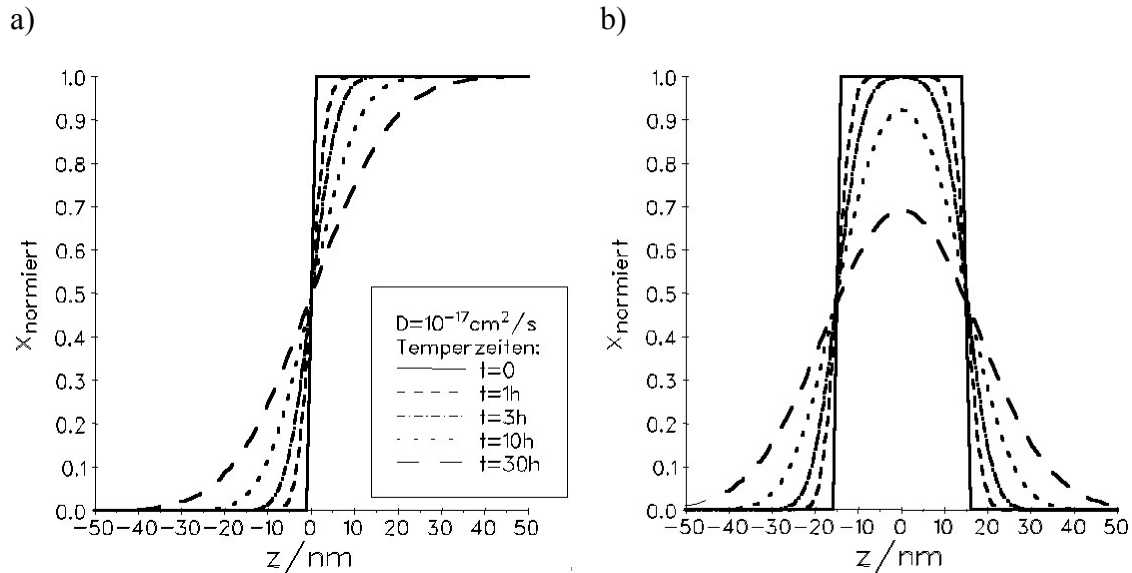


Abbildung 41: Simulierte Konzentrationsprofile nach verschiedenen Temperzeiten für einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, a) für zwei halbumendliche Räume, b) für eine 30 nm dicke Schicht

Als Anfangsbedingungen wurde dabei $x(z, \tau=0)$ eingesetzt und als Randbedingung für $x(z=-h_L, \tau)$ die Konzentration $x_L = 1$ in der Schicht und für $x(-h_S, \tau)$ die Konzentration $x_S = 0$ im Substrat gewählt. Die Größen h_L und h_S repräsentieren je einen Ort in der Schicht bzw. im

Substrat, ab dem sich mit größer werdender Entfernung von der Grenzfläche die Konzentration nicht mehr ändert.

Betrachtet man dagegen eine Schicht, die in einer Matrix eingebettet ist, so müssen die Anfangs- und die Randbedingungen modifiziert werden. Es gelten nun:

$$\begin{aligned} x(z, \tau = 0) &= x_s \text{ für } -\infty < z < -h \text{ und } h < z < \infty, \\ x(z, \tau = 0) &= x_L \text{ für } -h \leq z \leq h, \\ x(z < -h, \tau) &= x(z > h, \tau) = x_s, \end{aligned}$$

wobei h für die halbe Schichtdicke steht. Als Lösung der Gleichung (51) findet man:

$$x(z, \tau) = \frac{x_s - x_L}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{z+h}{\sqrt{4 \cdot D \cdot \tau}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z-h}{\sqrt{4 \cdot D \cdot \tau}} \right) \right) + x_L. \quad (53)$$

Die Konzentrationsprofile für unterschiedliche Temperzeiten sind in Abbildung 41b dargestellt [Kirmse97d]. Die zwei dicht beieinander liegenden Grenzflächen bewirken, daß das Maximum der Konzentration für den betrachteten Fall nach etwa 3 h unter den Nominalwert von 1 sinkt und sich die Halbwertsbreite (im idealen Rechteckprofil der Schichtdicke entsprechend) vergrößert. Dieser Effekt ist für das Schichtsystem ZnSe/30 nm (Zn,Cd)Se/ZnSe zu erwarten.

Der Diffusionskoeffizient D ist in erster Näherung nur von der Temperatur, aber nicht von der Konzentration abhängig und läßt sich durch folgenden Ausdruck beschreiben:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{k \cdot T} \right). \quad (54)$$

E_A - Aktivierungsenergie des Diffusionsschrittes
 k - Boltzmannkonstante.

Stellt man den Diffusionskoeffizienten in einem Arrhenius-Plot ($\log(D)$ über $1/T$) graphisch dar, so liegen konzentrationsunabhängige D -Werte eines bestimmten Materialsystems für unterschiedliche Temperaturen auf einer Gerade mit dem Anstieg

$$m = -\frac{E_A}{k}.$$

Aus dem Anstieg läßt sich demnach unmittelbar die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß ablesen.

6.1.1. Diffusionsmechanismen in Kristallen

Die möglichen Diffusionswege von Fremdatomen (Cd oder Mg in ZnSe) sind durch die Atompositionen in der Struktur vorbestimmt. In Abhängigkeit von ihrer Größe und chemi-

schen Verwandtschaft zu den gitterbauenden Atomen können die Fremdatome auf unterschiedlichen Pfaden diffundieren. Zum Ersetzen von Zn durch Cd bzw. Mg ist wegen der chemischen Ähnlichkeit weniger Energie notwendig als für das Ersetzen von Se. Die Kationendiffusion kann unter Besetzung von freien Zn-Gitterplätzen geschehen, ausschließlich über Zwischengitterplätze erfolgen oder aber aus der Kombination beider Teilschritte bestehen. Prinzipiell sind bei einem Diffusionsprozeß im Gitter Umordnungen notwendig, für die eine bestimmte Aktivierungsenergie E_A aufgewendet werden muß.

Die Diffusion der Atome über die Grenzfläche hinweg wird auch durch die Realstruktur der Grenzfläche beeinflusst. Heterogrenzflächen ohne Versetzungen sollten im Vergleich zu Grenzflächen mit eingebauten Misfitversetzungen andere Bedingungen für den Diffusionsprozeß bieten. Unter geringerem Energieaufwand im Vergleich zum Volumenmaterial können sich die Atome in ein- und zweidimensionalen Kristallbaufehlern wie Versetzungen und Korngrenzen bewegen. In epitaktisch gewachsenen Schichtstrukturen können Versetzungen die Grenzflächen durchstoßen oder von ihnen ausgehen, wie z. B. Stapelfehler begrenzende Teilversetzungen, die einen Winkel von $35,16^\circ$ mit der Grenzfläche einschließen. Erfolgt der überwiegende Anteil der Diffusion in solchen Versetzungskernen, dann sollte die Änderung der Dichte dieser Versetzungen einen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten besitzen. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden deshalb unter Berücksichtigung der Misfitversetzungsdichte an drei verschiedenen dicken (Zn,Cd)Se-Schichten durchgeführt. In der Tabelle 5 sind die wichtigsten Angaben zur Charakterisierung der Schichten zusammengefaßt.

Tabelle 5: Eigenschaften der Schichten für die Untersuchung von Diffusionsprozessen

Dicke (Zn,Cd)Se	30 nm	100 nm	300 nm
Relaxationsgrad	elastisch verspannt	zum Teil plastisch relaxiert	vollständig plastisch relaxiert
Versetzungsdichte	$< 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$1 \cdot 10^5 \text{ u. } 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$

6.1.2. Modellierung der Interdiffusion

In Vorbereitung der Temperversuche ist eine Abschätzung der zu erwartenden Konzentrationsprofile notwendig. Dabei muß das Auflösungsvermögen der anzuwendenden Untersuchungsmethode berücksichtigt werden. Wie weiter unten gezeigt wird, beträgt bei der Untersuchung einer ZnSe-Probe mit einer Dicke von etwa 30 nm mit der EDXS das laterale Auflösungsvermögen der EDXS etwa 5 – 10 nm, wobei mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem Strahldurchmesser von 2 nm gearbeitet wird. Die unverfälschte

Wiedergabe eines Konzentrationsprofils gelingt also nur, wenn dessen Verschmierung größer als 10 nm ist.

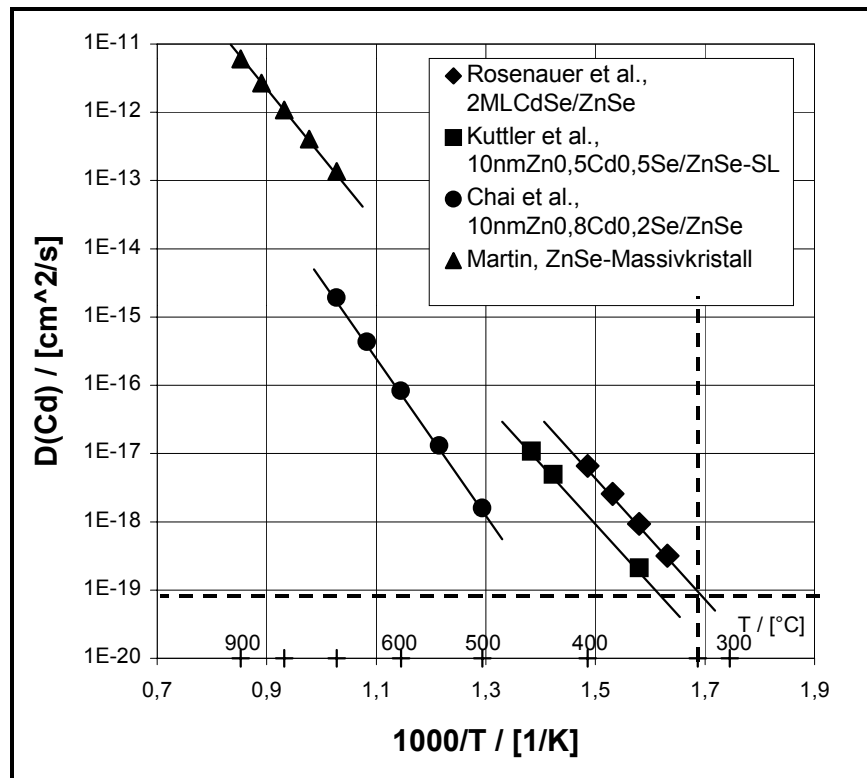


Abbildung 42: Extrapolation eines Cd-Diffusionskoeffizienten für 320 °C ausgehend von Literaturangaben

Die dafür notwendigen Temperzeiten lassen sich durch Simulationsrechnungen abschätzen. Die Temperversuche sollen für die MBE-Wachstumstemperatur von 320 °C durchgeführt werden. Literaturwerte existieren nur für den Temperaturbereich oberhalb 340 °C, so daß auf einen Wert für 320 °C extrapoliert werden muß. In der Abbildung 42 sind die vorhandenen Literaturangaben in einem Arrhenius-Plot erfaßt, in welchem auf der Ordinate $1000/T$ in der Einheit $1000/K$ und auf der Abszisse der Diffusionskoeffizient logarithmisch aufgetragen sind. Eine Extrapolation auf 320 °C führt zu Ergebnissen, die über zwei Größenordnungen variieren. Eine Ursache dafür ist in den unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zu suchen. Martin untersuchte 1973 die Cd-Eindiffusion in ZnSe-Massivkristallen [Martin]. Mit einem oberflächensensitiven Photolumineszenz (PL) - Meßverfahren gelang es, nach schrittweisem Abtrag ein Cd-Konzentrationsprofil zu ermitteln und daraus einen Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 700 und 950 °C zu bestimmen. Rosenauer et al. untersuchten die Cd-Diffusion im System ZnSe/2 ML CdSe/ZnSe durch *in-situ*-Temperung im TEM bei 340 bis 400 °C [Rosenauer95]. Der Diffusionskoeffizient wurde mittels digitaler Bildauswertung der HRTEM-Abbildungen der Grenzflächenbereiche bestimmt. Kuttler et al. nutzten die Sekundärionenmassenspektroskopie

(SIMS) an MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) -gewachsenen, undotierten Supergitterstrukturen von 10 nm $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Se}$ /10 nm ZnSe zur Untersuchung, die unter Zn-Atmosphäre in einem Temperaturintervall von 360 bis 450 °C getempert worden waren [Kuttler]. Für 500 bis 750 °C ermittelten Chai et al. mit Hilfe von Photolumineszenzuntersuchungen an ebenfalls mit MOCVD-gewachsenen, 10 nm dicken $\text{Zn}_{0,89}\text{Cd}_{0,11}\text{Se}$ - und $\text{Zn}_{0,79}\text{Cd}_{0,21}\text{Se}$ -Schichten in ZnSe den Cd-Diffusionskoeffizienten [Chai]. Zur Extrapolation wurden die Ergebnisse von Kuttler und Rosenauer wegen der nahe an 320 °C liegenden Temperaturbereiche mit der größten Wichtung berücksichtigt, so daß für 320°C ein Wert von etwa $D_{\text{Cd}}^{\text{extrapoliert}} = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ gefunden wurde.

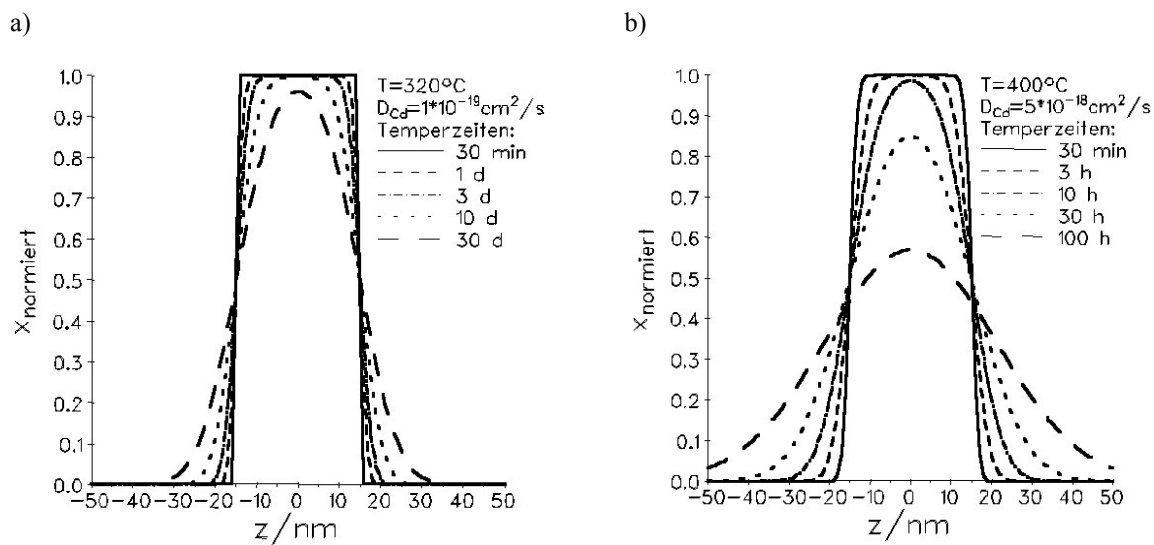


Abbildung 43: Simulation von Cd-Konzentrationsverläufen nach Tempering einer 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht in ZnSe, a) $D_{\text{Cd}}^{\text{extrapol.}}(320^\circ\text{C}) = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ und b) $D_{\text{Cd}}(400^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$

Mit Hilfe der Gleichungen (52) und (53) für zwei unendliche Halbräume bzw. für eine dünne Zwischenschicht, lassen sich die zu erwartenden Konzentrationsprofile für vorgegebene Temperaturen und Temperzeiten berechnen. In Abbildung 43a sind die Profile für Temperzeiten von 1, 3, 10 und 30 Stunden bei 320 °C simuliert. Das Profil für 30 Minuten (durchgehende Linie) entspricht der Zeit des Überwachsens der aktiven Schicht mit einer 300 nm dicken Deckschicht und repräsentiert den Ausgangszustand der Probe für die Temperversuche. Als Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Cd in ZnSe wurde der extrapolierte Wert angesetzt. Es ist erkennbar, daß eine mit EDXS nachweisbare Verschmierung erst nach mehreren Tagen auftritt. Zur Gegenüberstellung der eigenen Ergebnisse und denen von Rosenauer wurden auch Experimente bei 400°C durchgeführt [Rosenauer95]. In der Abbildung 43b sind die entsprechenden Konzentrationsverläufe berechnet. Als Diffusionskoeffizient wurde der Wert $D_{\text{Cd}}(400^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ angesetzt und als

Temperzeiten 30 min, 3, 10, 30 und 100 h verwendet. Aus den Simulationen ergibt sich, daß für eine Temperung bei 320 °C eine Temperzeit von 3 bis 10 Tagen und für 400 °C eine Temperzeit von 1 Tag notwendig ist.

6.2 EDXS-Untersuchungen

Die Bestimmung von Konzentrationsprofilen erfordert die Aufnahme von digitalen Linien-scans über die Grenzfläche hinweg. Das bedeutet, daß entlang einer Linie senkrecht zur Grenzfläche wiederholt Punktspektren akkumuliert werden müssen, wobei der Elektronenstrahl zwischen jeder Messung um ein definiertes Ortsintervall zu verschieben ist. Für alle Scans wurden 20 Punktspektren bei einer Aufnahmezeit von jeweils 30 s angefertigt. Die Länge der Linie und mithin der Abstand der Einzelspektren voneinander richten sich nach der erwarteten Verschmierung des zu messenden Konzentrationsprofils.

Ausgehend vom idealen Rechteckprofil der Konzentrationsverteilung ist das gemessene Profil durch zwei Verbreiterungsbeiträge verändert. Zur Verschmierung trägt einerseits die Interdiffusion bei, repräsentiert durch den Diffusionskoeffizienten D , und andererseits das begrenzte laterale Auflösungsvermögen Σ . Für die Bestimmung des wahren Konzentrationsprofils ist demzufolge eine Entfaltung notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Versuchsdurchführung beschrieben, die eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung des lateralen Auflösungsvermögens der EDXS bietet.

Zur Abschätzung des lateralen Auflösungsvermögens betrachtet man den Durchmesser des Herkunftsbereiches der Röntgenstrahlung. Man geht hierbei von der Elektronendichteverteilung aus, die sich nach van Cappellen durch eine Normalverteilung mit tiefenabhängiger Standardabweichung beschreiben läßt [van Cappellen]:

$$j(r,z) = \frac{I_0}{2\pi\left(\sigma^2 + \frac{1}{2}\beta \cdot z^3\right)} \exp\left(-\frac{r^2}{2\left(\sigma^2 + \frac{1}{2}\beta \cdot z^3\right)}\right), \quad (55)$$

- σ - Standardabweichung des einfallenden Strahls, Maß für Strahldurchmesser,
- z - Eindringtiefe in die Probe.

Der Parameter β beschreibt die Streuung der Elektronen in der Probe, welche von der mittleren Ordnungszahl Z , der Dichte ρ und der durchschnittlichen Atommasse A des Probenmaterials sowie der Primärenergie der Elektronen E_0 abhängig ist:

$$\beta = 500 \cdot \left(\frac{4Z}{E_0} \right)^2 \cdot \frac{\rho}{A} \quad (56)$$

Zur Veranschaulichung ist diese Funktion für die Verbindung ZnSe in der Abbildung 44 dreidimensional dargestellt. Zur Berechnung wurden die Werte $Z = 32$, $E_0 = 200$ keV, $\rho = 5,27$ kg/m³ und $A = 72$ angesetzt. Schneidet man eine Ebene gleicher Intensität heraus, so erhält man den Umriß der Anregungsbirne.

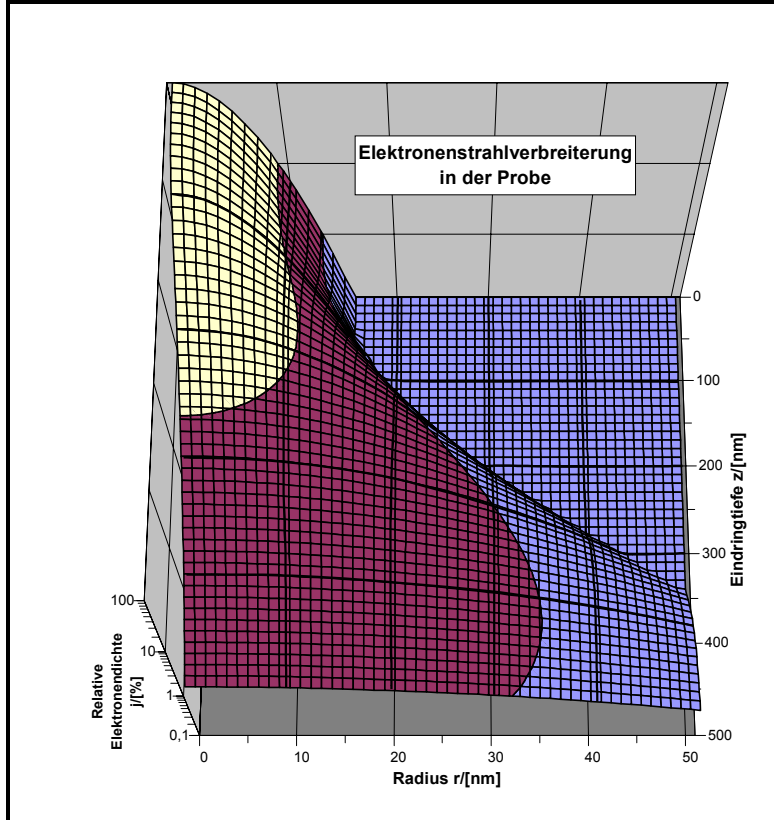


Abbildung 44: Elektronenstrahlverbreiterung in ZnSe für eine Beschleunigungsspannung von 200 kV und einen Strahldurchmesser von 2 nm

Für die Bestimmung des lateralen Auflösungsvermögens der EDXS in dünnen Proben ($t < 100$ nm), in denen nur der Hals der Anregungsbirne ausgebildet ist, geht van Cappellen in erster Näherung von einem zylinderförmigen Anregungsbereich aus, der einen Anteil Q der erzeugten Röntgenstrahlung beinhaltet (vgl. Abbildung 45). Der Autor findet eine Eindringtiefe $\kappa \cdot t$ mit $\kappa = 0,63$, für die unabhängig von Beschleunigungsspannung und Probenmaterial der Anteil $Q = 82$ % beträgt. Die Definition des lateralen Auflösungsvermögens der EDXS sollte deshalb für einen Durchmesser R des Zylinders erfolgen, in dem 82 % der erzeugten Röntgenstrahlung enthalten sind:

$$R(0,82) = 3,7 \cdot \left(\sigma^2 \cdot \frac{1}{8} \beta \cdot t^3 \right) \quad (57)$$

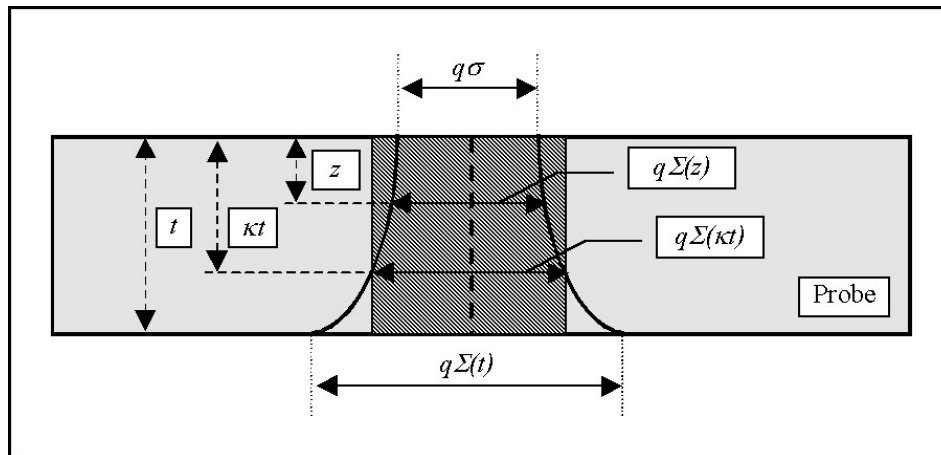


Abbildung 45: Querschnitt einer TEM-Probe mit der Elektronendichteverteilung und dem zur Definition des lateralen Auflösungsvermögens der EDXS durch van Cappellen vorgeschlagenen Zylinder im Anschnitt (schraffierte Fläche)

Für GaAs und ZnSe ist in der Tabelle 6 das erreichbare laterale Auflösungsvermögen für unterschiedliche Probendicken unter Verwendung der angegebenen Parameter gegeben.

Tabelle 6: Laterales Auflösungsvermögen R der EDXS unter Verwendung der angegebenen Parameter

Probendicke t / nm	$R(0,82) / \text{nm}$	Parameter:	
	GaAs / ZnSe	Strahldurchmesser / nm:	$\sigma = 2$
10	7	Beschleunigungsspannung / kV:	$E = 200$
30	7	Dichte / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$:	$\rho_{\text{GaAs}} = 5,32$ $\rho_{\text{ZnSe}} = 5,27$
100	9	Mittlere Ordnungszahl:	$Z_{\text{GaAs}} = 32$ $Z_{\text{ZnSe}} = 32$
300	27	Mittlere Atommasse:	$A_{\text{GaAs}} = 73,32$ $A_{\text{ZnSe}} = 72,17$

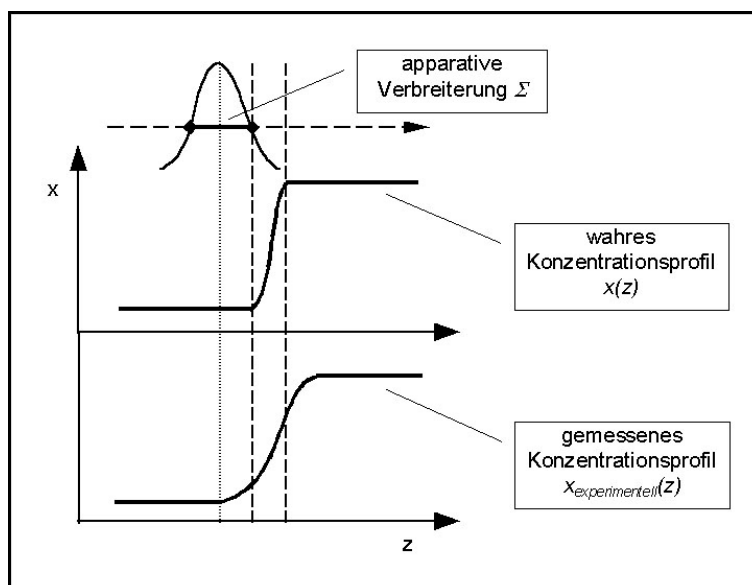


Abbildung 46: Verbreiterungsbeitrag des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens bei der Messung von Konzentrationsprofilen

Die Auswirkung des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens wird insbesondere bei der Untersuchung von solchen Grenzflächen wichtig, an denen sich die Zusammensetzung in einem Ortsintervall mit ähnlichen Abmessungen wie das Auflösungsvermögen ändert. Nimmt man einen Linienscan senkrecht zur Grenzfläche auf und ermittelt daraus den Konzentrationsverlauf, so erscheint das experimentell bestimmte Konzentrationsprofil gegenüber dem tatsächlich vorhandenen verbreitert (siehe Abbildung 46).

6.2.1. Simulation gemessener Konzentrationsprofile

Die Grundlage einer zuverlässigen Interpretation der gemessenen Konzentrationsprofile ist ein Vergleich mit computersimulierten Profilen. Hierfür wurde ein spezielles Programm in TURBO PASCAL geschrieben. In der Abbildung 47 ist die entwickelte Programmstruktur schematisch dargestellt [Kirmse97d].

Im vorliegenden Fall sind zwei Parameter variabel, deshalb kann eine vollständige Lösung des Problems nur mit Hilfe zweier gemessener Konzentrationsprofile unter Festlegung des einen und Variation des anderen Parameters gefunden werden. In der Praxis wurden deshalb von jeder Probe zwei Stücke erzeugt, von denen das eine im Ausgangszustand verblieb und das andere vor der TEM-Präparation bei der MBE-Wachstumstemperatur getempert wurde. In den beiden Stücken ist ein möglicher Diffusionsprozeß also unterschiedlich weit fortgeschritten. Demzufolge ist für die Lösung des Entfaltungsproblems der Beitrag durch den Diffusionsanteil unterschiedlich, so daß der Anteil durch das laterale Auflösungsvermögen konstant gehalten werden muß, welches durch identische Meßbedingungen zu realisieren ist.

Neben den Startwerten für D und Σ werden dem Programm die Konzentrationsprofile $x_{ugt/exp}(z)$ der ungetemperten und $x_{gt/exp}(z)$ der getemperten Probe vorgegeben. Weiterhin sind die Angaben zur Schichtdicke h , zu den Zusammensetzungen der benachbarten Schichten x_S und der untersuchten Schicht x_L und zur Temperzeit τ notwendig. Mit den Startwerten erfolgt die Berechnung der Konzentrationsprofile $x_{ugt}(z)$ für die ungetemperte und $x_{gt}(z)$ für die getemperte Probe unter ausschließlicher Berücksichtigung der Diffusion nach der Gleichung (53):

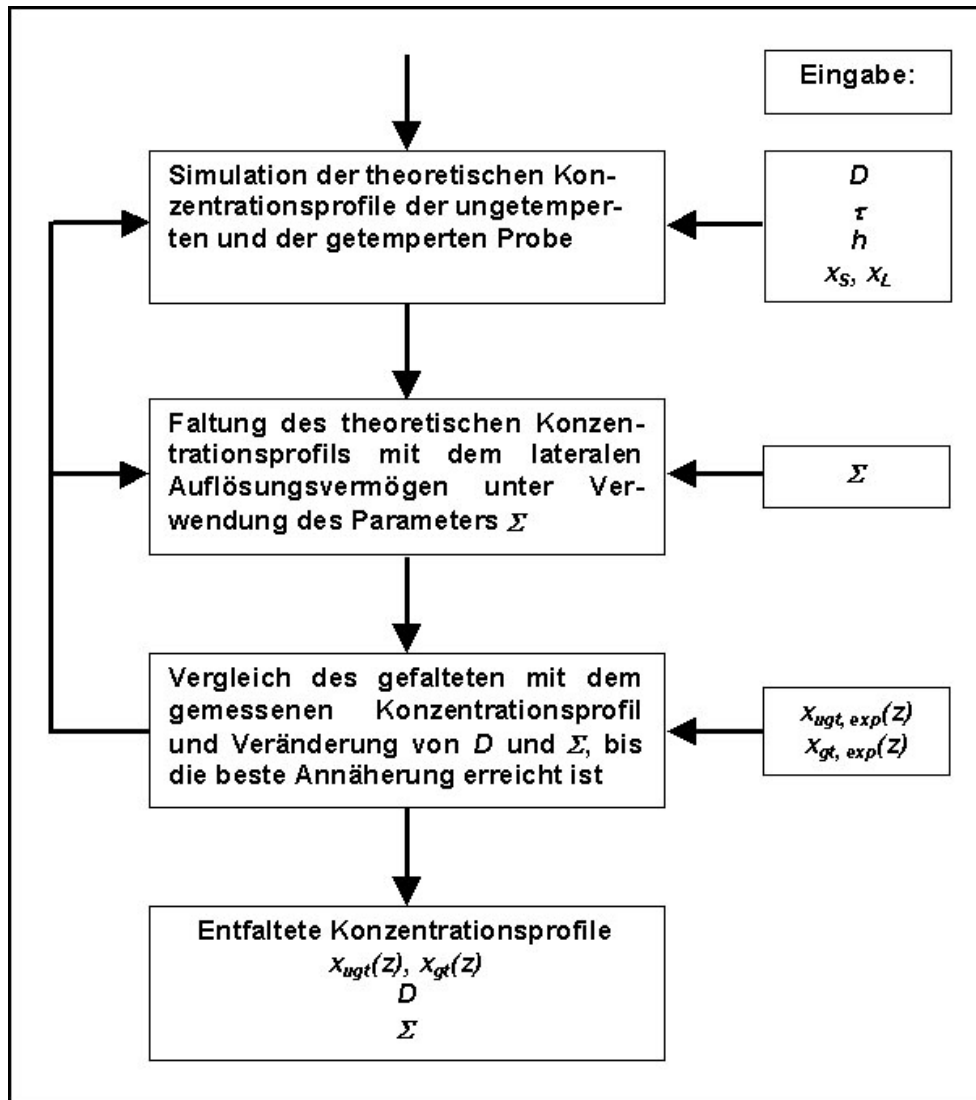


Abbildung 47: Schema des Programmablaufs zur Ermittlung der entfalteten Konzentrationsprofile der ungetemperten und der getemperten Probe

$$x(z, \tau) = \frac{x_S - x_L}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{z+h}{\sqrt{4 \cdot D \cdot \tau}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z-h}{\sqrt{4 \cdot D \cdot \tau}} \right) \right) + x_L \quad (58)$$

Als Temperzeit τ der ungetemperten Probe wird die Zeit des Überwachsens der untersuchten Schicht mit einer Deckschicht eingesetzt.

Zur Einbeziehung der apparativen Verbreiterung werden diese Konzentrationsprofile mit der Elektronendichteverteilung gefaltet, die in der vereinfachten Form angegeben wird:

$$j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \Sigma} \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{z}{\Sigma} \right)^2 \right) \quad (59)$$

An jedem Ort z summiert das Programm die Konzentration $x_{gt}(z)$ und $x_{ugt}(z)$ im umgebenden Bereich mit einer Wichtung entsprechend Gleichung (59) und erhält die Konzentrationsprofile $x_{ugt/eds}(z)$ und $x_{gt/eds}(z)$.

Zur Überprüfung der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment vergleicht das Programm die Konzentrationsprofile $x_{ugt/exp}(z)$ mit $x_{ugt/edxs}(z)$ sowie $x_{gt/exp}(z)$ mit $x_{gt/edxs}(z)$ und bestimmt die Summe der Differenzenquadrate (SDQ). Zum Auffinden des Minimums in diesem zweidimensionalen Parameterraum werden die beiden Parameter D und Σ variiert. Das Programm legt dazu zwei Wertepaare (D_{neu}, Σ_{alt}) und (D_{alt}, Σ_{neu}) fest und führt die Berechnung sowie den Vergleich erneut durch. Ist die SDQ für eines der beiden Wertepaare kleiner als beim vorhergehenden Durchlauf, so bewegt man sich in dem Parameterraum auf das Minimum zu (siehe Abbildung 48). Sind beide SDQs größer, so bewegt man sich vom Minimum weg. Dann sind die Startwerte D und Σ ungünstig gewählt und müssen so festgelegt werden, daß sich eine kleinere SDQ ergibt, also eine bessere Übereinstimmung zwischen den gegenübergestellten Konzentrationsprofilen.

Das Wertepaar (D, Σ) mit der kleineren SDQ ist der Ausgangspunkt einer neuen Variation, die so oft durchlaufen wird, bis die neu gefundenen SDQs nur noch größere Werte annehmen.

Am Ende gibt das Programm die zur besten Übereinstimmung zwischen Experiment gehörenden D_{min} und Σ_{min} sowie die beiden mit D_{min} berechneten Konzentrationsprofile $x_{ugt}(z)$ und $x_{gt}(z)$ aus.

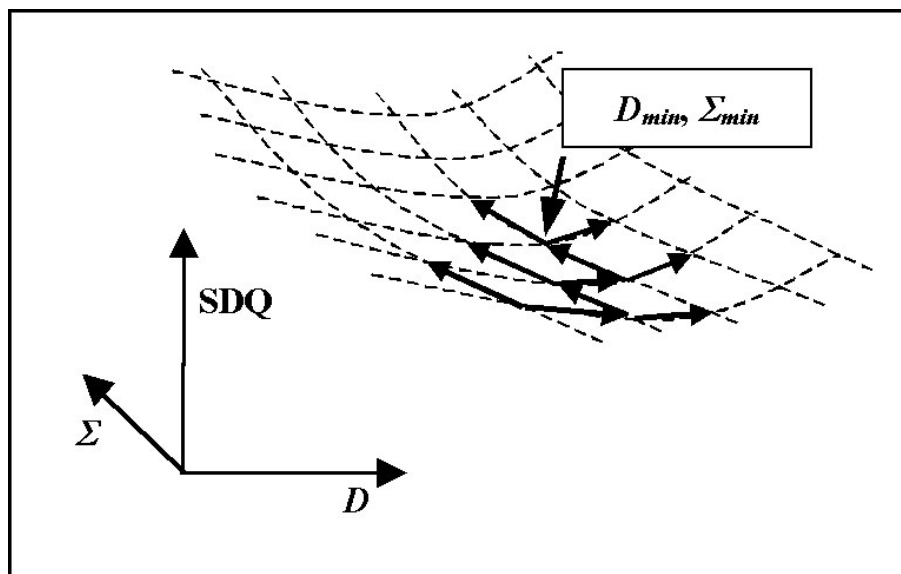


Abbildung 48: Prinzip des Auffindens des Minimums der Summe der Differenzenquadrate (SDQ) im zweidimensionalen Parameterraum durch den Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Konzentrationsprofil

Im weiteren wird die Rückrechnung auf die Konzentrationsprofile $x_{ugt}(z)$ und $x_{gt}(z)$, die in den für diese Vorgehensweise notwendigen zwei Proben vorliegen, als *Entfaltungsprozedur* bezeichnet.

6.2.2. Voruntersuchungen an der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht

Erste Linienscans wurden an der Grenzfläche zwischen dem GaAs-Substrat und der ZnSe-Pufferschicht aufgenommen. Die verwendeten Proben waren ungetempert, weswegen das zu bestimmende Konzentrationsprofil eine abrupte Änderung an der Grenzfläche erfahren müßte. Für alle im folgenden gezeigten Konzentrationsprofile wurde der Elektronenstrahl prinzipiell im Scanmodus gesteuert, in dem ein Durchmesser von nominal 2 nm erzeugt wird. Wie in Gleichung (57) beschrieben, hängt das Auflösungsvermögen vom Strahldurchmesser und der Probendicke ab. Der experimentelle Nachweis des Zusammenhangs zwischen Probendicke und lateralem Auflösungsvermögen wird unter Ausnutzung der Keilform der TEM-Probe durchgeführt. Eine erhöhte Zählrate der Röntgenquanten weist auf eine größere Probendicke hin. In der Abbildung 49 sind Zn-Konzentrationsverläufe aufgetragen, die unter verschiedenen apparativen Bedingungen aufgenommen wurden.

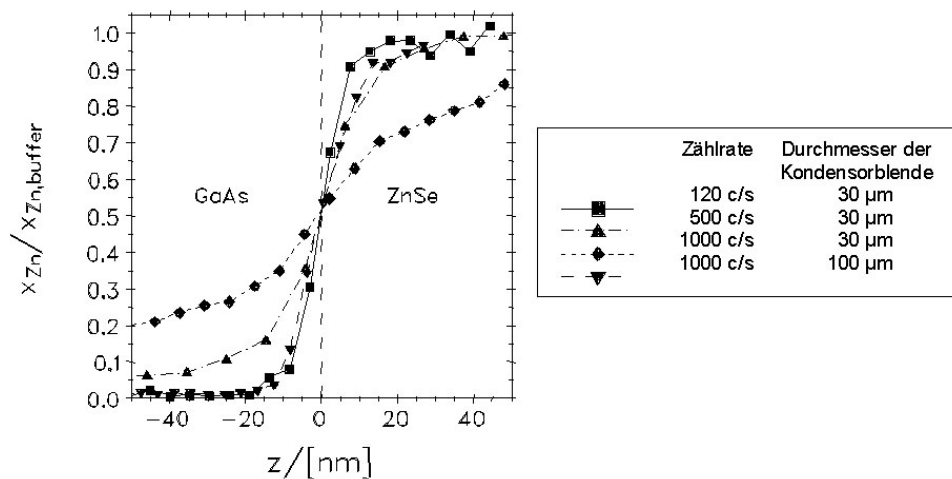


Abbildung 49: Test des lateralen Auflösungsvermögens für unterschiedliche Aufnahmebedingungen an der Grenzfläche zwischen GaAs-Substrat und ZnSe-Pufferschicht

Die Kurve (—■—) gibt die abrupte Konzentrationsänderung am besten wieder. Sie wurde bei einer Zählrate der Röntgenquanten von 120 Impulsen pro Sekunde (c/s) und mit einem Durchmesser der Kondensorblende von 30 µm erhalten. Die Zählrate von 120 c/s wird bei einer Probendicke von etwa 100 nm erreicht. Bei gleicher Probendicke ist das durch (—▼—) markierte Profil mit den Parametern 1000 c/s und einer Kondensorblende mit 100 µm Durchmesser aufgenommen worden. Das Verhältnis des Signals zum Untergrund ist hierbei wegen der großen Zählrate zwar günstiger, jedoch wird die Konzentrationsänderung etwas verschmierter wiedergegeben. Anhand der wiederum mit einer Kondensorblende von 30 µm aufgenommenen Kurven 500 c/s (—▲—) und 1000 c/s (—◆—) ist deutlich sichtbar, daß mit zunehmender Dicke das aufgenommene Konzentrationsprofil immer stärker verschmiert und

damit für die Analyse von Änderungen auf einer Skala von wenigen Nanometern unbrauchbar wird.

Setzt man eine abrupte Änderung der Zn-Konzentration an der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht voraus, so läßt sich aus der Abbildung 49 eine einfache Abschätzung des lateralen Auflösungsvermögens bei den gewählten apparativen Einstellungen vornehmen. Dazu ermittelt man das Ortsintervall Δz jeder Kurve innerhalb dessen sich die Konzentration vom 0,2- bis zum 0,8-fachen der Zn-Konzentration in der Pufferschicht ändert. In der Tabelle 7 sind die so erhaltenen Werte aufgeführt.

Tabelle 7: Laterales Auflösungsvermögen der EDXS bei unterschiedlichen apparativen Voreinstellungen für die Aufnahme von Konzentrationsprofilen

Zählrate der Röntgenquanten / [counts/s]	Durchmesser Kondensorblende / [μm]	Laterale Auflösung / [nm]
120	30	10
500	30	22
1000	30	95
1000	100	15

Aus den Vorversuchen ergibt sich, daß für die Aufnahme von Linienscans mit minimaler apparativer Verbreiterung die Verwendung der Kondensorblende von 30 μm bei einer Probendicke von etwa 100 nm am günstigsten ist. Für das laterale Auflösungsvermögen ist unter diesen Bedingungen ein Wert von etwa 10 nm zu erwarten.

6.2.3. Konzentrationsprofile über die Grenzflächen der ternären Schicht

Im Mittelpunkt der folgenden Betrachtungen stehen nach den Untersuchungen an der Grenzfläche GaAs-Substrat/ZnSe-Pufferschicht die ermittelten Konzentrationsverläufe an den Grenzflächen der ternären Schicht zum angrenzenden ZnSe. Generell werden dazu nur die Profile von Cd und Mg als Maß für die Verschmierung herangezogen. Das Zn-Profil verläuft komplementär zu Cd bzw. Mg, und die Se-Konzentrationsverläufe zeigen keine Änderung. Die Konzentration ist immer normiert auf die Kationenkonzentration in der Schicht aufgetragen, die ausgehend von der ideal kastenförmigen Verteilung unter Beibehaltung des Kurvenintegrals ermittelt wurde. Die Wachstumsrichtung zeigt stets in die positive z-Richtung.

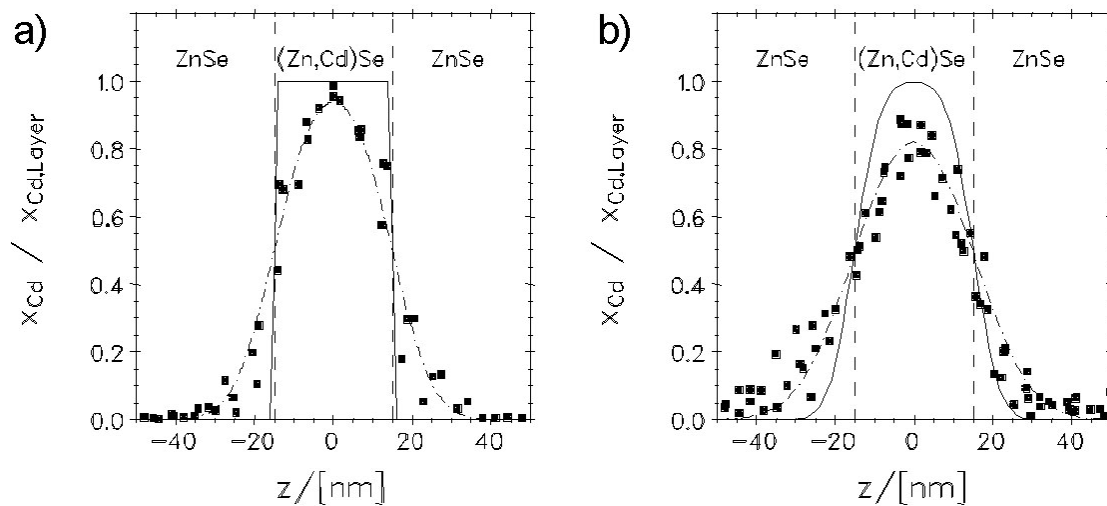


Abbildung 50: Konzentrationsprofile der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der ungetemperten (a) und (b) der 72 h bei 320 °C getemperten Probe, ■ - EDXS-Messung, — · — angenähertes Konzentrationsprofil, ————— entfaltetes Konzentrationsprofil

In der Abbildung 50 sind die Cd-Konzentrationsprofile dargestellt, die an der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der ungetemperten und der 72 h bei 320 °C (entspricht der MBE-Wachstumstemperatur) getemperten Probe erhalten wurden.

Das Entfaltungsprogramm liefert für den Diffusionskoeffizienten von Cd in ZnSe den Wert $D_{Cd}(320^{\circ}\text{C}) = 6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für das laterale Auflösungsvermögen $\Sigma = 9 \text{ nm}$. Wie in Abschnitt 5.2.2 anhand von Beugungskontrast- und HRTEM-Abbildungen gezeigt wurde, liegt hier eine vollkommen elastisch verspannte Schicht vor, da in den Grenzflächen keine Misfitversetzungen gebildet wurden.

Die 100 nm dicke (Zn,Cd)Se-Schicht zeigt dagegen lineare Versetzungsdichten in beiden Grenzflächen von jeweils $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Der mittlere Abstand zwischen den Versetzungen beträgt damit etwa 300 nm. In den durchstrahlbaren Probenbereichen sind keine Stapelfehler zu finden. Die Abbildung 51 zeigt die Cd-Konzentrationsprofile für die ternäre Schicht der ungetemperten Probe und der getemperten Probe (72 h bei 320 °C).

Als Ergebnis der Entfaltungsprozedur wurde für den Cd-Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D_{Cd}(320^{\circ}\text{C}) = 4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für das laterale Auflösungsvermögens $\Sigma = 9 \text{ nm}$ ermittelt. Der geringe Unterschied zwischen den Cd-Diffusionskoeffizienten der 30 und der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht wird verständlich, wenn man den großen Abstand zwischen den Misfitversetzungen im Vergleich zum gefundenen lateralen Auflösungsvermögens $\Sigma = 9 \text{ nm}$ berücksichtigt. Eine Beeinflussung des Diffusionsprozesses durch die Realstruktur der Grenzflächen kann erst dann meßbar werden, wenn der Abstand der Versetzungen und Stapelfehler im Bereich des lateralen Auflösungsvermögens liegt.

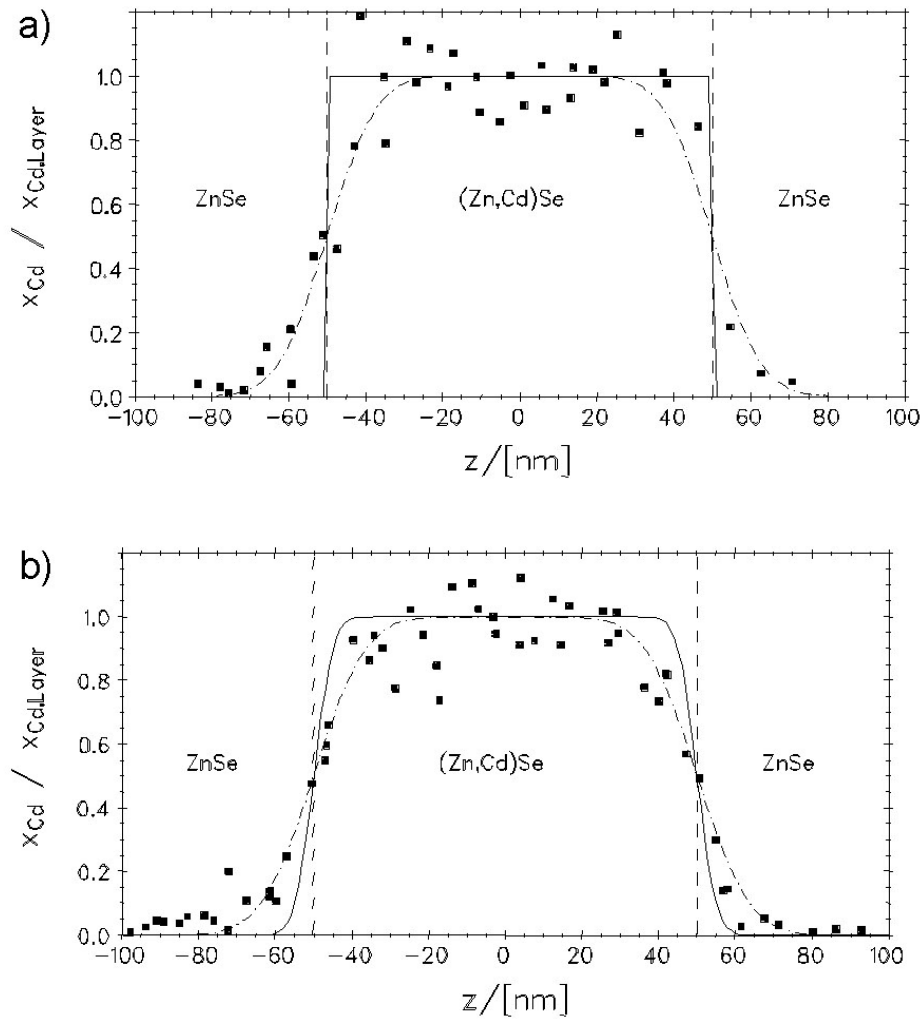


Abbildung 51: Konzentrationsprofile der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der ungetemperten (a) und der 72 h bei 320 °C getemperten Probe (b), ■ - EDXS-Messungen, — · — angenähertes Konzentrationsprofil, ————— entfaltetes Konzentrationsprofil

In der Abbildung 52 sind analog zur 30 nm und zur 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht das Cd-Konzentrationsprofil für eine ungetemperte und eine getemperte 300 nm dicke Schicht dargestellt. Für die Gegenüberstellung aller erhaltenen Profile ist der gleiche Streckungsfaktor der Ortsskala, wie in Abbildung 50 und Abbildung 51 verwendet. Der Bereich konstanter Konzentration von -100 bis +100 nm wird nicht gezeigt.

Die Beugungskontrast- und HRTEM-Untersuchungen an dieser Schicht ergaben unterschiedliche Defektdichten in der unteren und der oberen Grenzfläche. In der Grenze zur darunterliegenden ZnSe-Pufferschicht waren mit Hilfe der Beugungskontrastabbildung im betrachteten Ausschnitt Versetzungen mit einem Abstand von weniger als 50 nm gefunden worden. Im Gegensatz dazu betrug der Abstand zwischen den Defekten in der Grenzfläche zur Deckschicht etwa 300 nm. Diese deutlich unterschiedlichen Defektdichten könnten sich in unterschiedlich steilen Anstiegen des Konzentrationsverlaufes der getemperten Probe an den

beiden Grenzflächen niederschlagen. Eine Asymmetrie ist in diesem Konzentrationsprofil jedoch nicht festzustellen. Das Entfaltungsprogramm liefert für D einen Wert von $3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einem lateralen Auflösungsvermögen von $\Sigma = 7 \text{ nm}$.

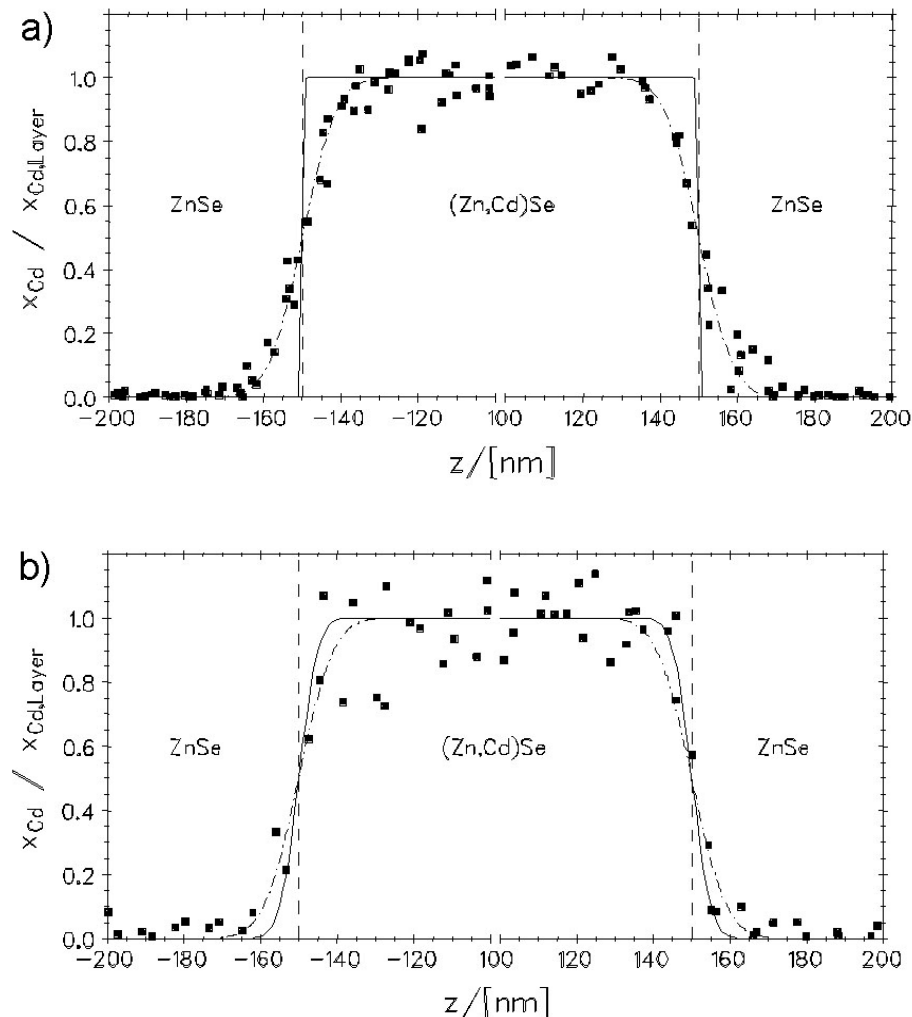


Abbildung 52: Konzentrationsprofile der 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der ungetemperten (a) und der bei 320 °C 72 h getemperten Probe (b), ■ - EDXS-Messungen, — · — angenähertes Konzentrationsprofil, ————— entfaltetes Konzentrationsprofil

Zum Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten wurden an weiteren Teilstücken aller drei Proben Temperversuche bei 400 °C durchgeführt. Die Computersimulationen zur Diffusion (siehe Punkt 6.1.2) ergaben dafür eine Temperzeit von 24 h.

Die ermittelten Konzentrationsverläufe sind so stark verschmiert, daß eine Verbreiterung durch das begrenzte laterale Auflösungsvermögen nicht mehr zu verzeichnen ist. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurden die Möglichkeiten des kommerziell erhältlichen Programmpakets DIAGRAMM PLUS genutzt, welches es ermöglicht, die Gleichung (53) den experimentellen Daten anzupassen.

Das Konzentrationsprofil der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht ist in der Abbildung 53 dargestellt. Das Profil ist deutlich stärker verschmiert, als es ausgehend von den Literaturwerten zu erwarten ist. Als Diffusionskoeffizienten ergibt sich ein Wert von $D_{Cd \rightarrow ZnSe}(400^\circ C) = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

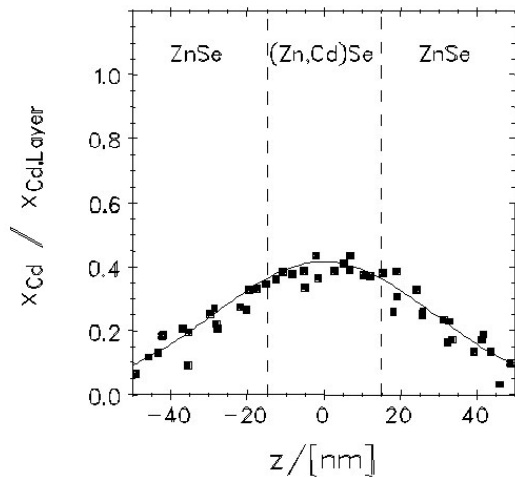


Abbildung 53: Konzentrationsprofil der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der bei 400 °C 24 h getemperten Probe, ■ - EDXS-Messungen, — angenähertes Konzentrationsprofil

Der Konzentrationsverlauf der bei 400 °C getemperten 100 nm dicken Schicht lässt sich mit $D_{Cd \rightarrow ZnSe}(400^\circ C) = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ annähern (siehe Abbildung 54).

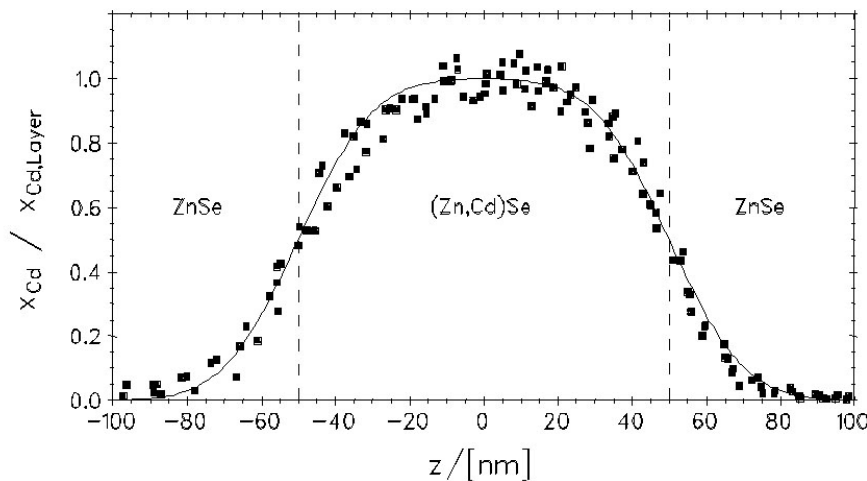


Abbildung 54: Konzentrationsprofil der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der bei 400 °C 24 h getemperten Probe, ■ - EDXS-Messungen, — angenähertes Konzentrationsprofil

Für die 300 nm Schicht ermittelt das Entfaltungsprogramm, wie schon für die 30 nm Schicht, einen Wert von $D_{Cd \rightarrow ZnSe}(400^\circ C) = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

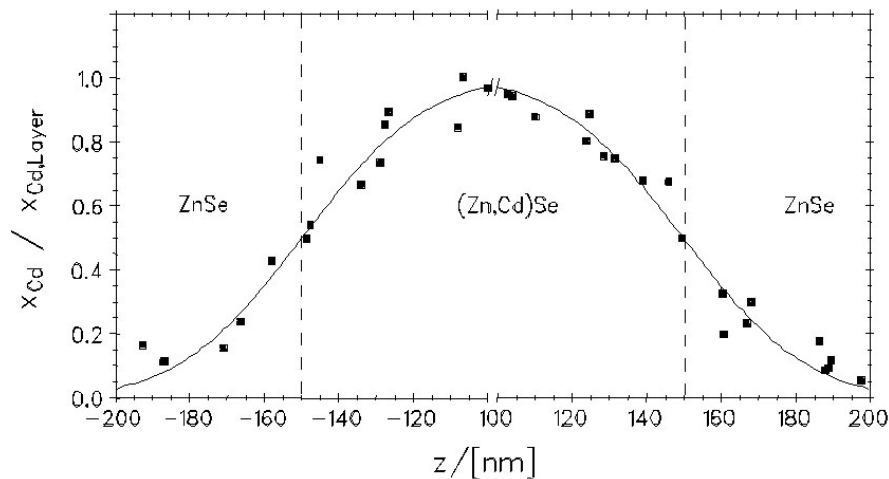


Abbildung 55: Konzentrationsprofil der 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der bei 400 °C 24 h getemperten Probe, ■ - EDXS-Messungen, — angenähertes Konzentrationsprofil

Der Einfluß der Realstruktur auf den Diffusionsprozeß, insbesondere an der 300 nm dicken Schicht mit den defektreichen Grenzflächen, sollte bei 400 °C am deutlichsten sein, da bei dieser Temperatur der Diffusionsprozeß am weitesten fortgeschritten ist. Die Analyse der Kurve in Abbildung 55 ergibt jedoch, daß kein asymmetrischer Konzentrationsverlauf vorliegt, obwohl die Realstruktur beider Grenzflächen deutliche Unterschiede aufweist.

In der Tabelle 8 sind alle im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bestimmten Cd-Diffusionskoeffizienten zusammengefaßt. Die mit EDXS erhaltenen Diffusionskoeffizienten für 320 °C und für 400 °C erweisen sich als unabhängig von der Schichtdicke und sind damit auch unabhängig von der Realstruktur der Grenzflächen [Kirmse97a].

Tabelle 8: Zusammenstellung der ermittelten Cd-Diffusionskoeffizienten für unterschiedliche Dicken der (Zn,Cd)Se-Schicht und die entsprechenden Werte für das laterale Auflösungsvermögen der EDXS

$h_{(Zn,Cd)Se}$ / [nm]	Σ / [nm]	$D_{(Cd \rightarrow ZnSe, 320^\circ C)}$ / [cm ² /s]	$D_{(Cd \rightarrow ZnSe, 400^\circ C)}$ / [cm ² /s]
30	9	$6 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-17}$
100	9	$4 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-17}$
300	7	$3 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-17}$

Die Abbildung 56 stellt in einem Arrhenius-Plot die Werte für die Cd-Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 8 und die in der Literatur angegebenen Daten gegenüber. Es ist festzustellen, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte systematisch größer als die Literaturwerte sind. Jedoch besitzt die eingezeichnete Näherungskurve, die alle drei Diffusionskoeffizienten

für eine Temperatur gleichermaßen wichtet, denselben Anstieg wie die Kurven von [Rosenauer95] und [Kuttler]. Damit findet man die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß mit etwa 2 eV bestätigt. Für eine zuverlässige Bestimmung der Näherungskurve und der daraus ableitbaren Aktivierungsenergie sind für mindestens drei Temperaturen Diffusionskoeffizienten vorzugeben. Dazu waren auch Proben bei 600 °C getempert worden, jedoch war der für die Abschätzung der Temperzeit angesetzte Diffusionskoeffizient zu niedrig gewählt, so daß die zu messenden Cd-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der EDXS von etwa 1 Atomprozent lagen.

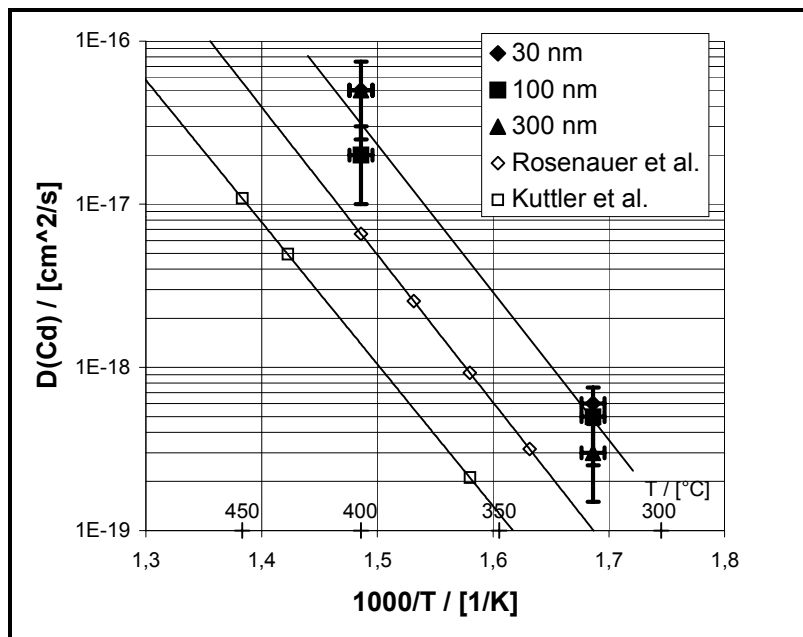


Abbildung 56: Experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten für Cd in ZnSe im Vergleich zu Literaturwerten für den gleichen Temperaturbereich

Im folgenden wird eine Fehlerbetrachtung zu den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten vorgenommen.

Der zufällige Fehler, der bei der Bestimmung der Temperatur gemacht wird, kann mit ± 5 °C angegeben werden und liegt unter 1 %. Dagegen ist die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus den Konzentrationsprofilen von vielen Parametern abhängig. Die Streuung der Meßwerte in den Konzentrationsprofilen liegt in einem Bereich von einer halben Größenordnung für den Diffusionskoeffizienten. Die große Spanne ist auf die mit 30 s sehr kurz gewählte Meßzeit für ein einzelnes Punktspektrum zurückzuführen, bei der die statistische Zuverlässigkeit aufgrund des geringen Signal/Rauschen-Verhältnisses unzureichend ist. Die Wahl längerer Meßzeiten führt jedoch zu einem größeren Fehler in der Ortszuordnung aufgrund des stärkeren Einflusses der Probendrift.

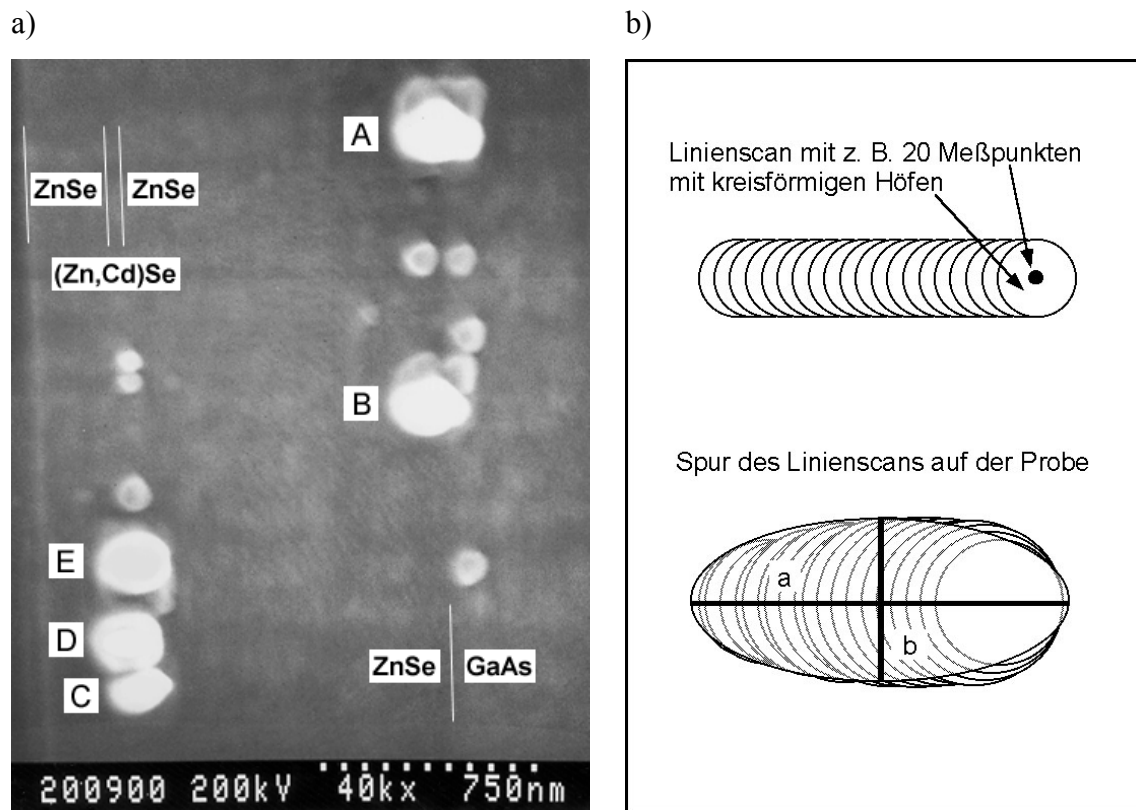


Abbildung 57: Bestimmung der Abstände der Meßpunkte in digitalen Linienscans, a) Sekundärelektronenabbildung einer Probe nach der EDXS-Untersuchung, kreisförmige Flecke: Einzelspektren, ovale Gebilde: Linienscans, b) schematische Darstellung der Spur eines Linienscans

Die Zuordnung der ermittelten Konzentration zu einem bestimmten Ort z geschieht durch die Bestimmung der Länge des Meßpfades aus den Sekundärelektronenabbildungen. Die Abbildung 57a zeigt exemplarisch eine solche Aufnahme einer Probe mit 30 nm dicker (Zn,Cd)Se-Schicht. Auf der Probe sind helle Flecken zu sehen, wobei die kreisförmigen bei der Akkumulation von Einzelspektren entstehen und die fast ovalen bis länglichen Gebilde mit Abmessungen von $a \approx 200$ nm und $b \approx 100$ nm durch die Linienscans hervorgerufen werden. Die Ursache für diese Spuren ist in der Kontamination der Probe zu sehen. Diese entstehen im bestrahlten Bereich durch Ansammlungen von Kohlenwasserstoffen, welche sowohl auf der Probenoberfläche als auch als Restgasbestandteile in der Probenkammer vorliegen und zu kohlenstoffreichen Bedeckungsschichten führen. Es kommt dabei zur Bildung von relativ dicken Bereichen, die sich in einer höheren Sekundärelektronenausbeute manifestieren. Sind die Abstände der Meßpunkte in der Dimension des Strahlenschädigungsgebietes, dann entsteht ein durchgehender Streifen (vgl. Abbildung 57b).

Die Gesamtlänge des Meßpfades läßt sich vereinfacht aus der Länge l abzüglich der Breite b der Spur ermitteln. Den Abstand d zwischen den einzelnen Meßpunkten der Anzahl n erhält man schließlich aus:

$$d \approx \frac{a-b}{n-1} \quad (60)$$

Der Fehler, der bei der Zuordnung des Meßpunktes zum Ort gemacht wird, beträgt etwa ± 2 nm. Dies führt schließlich zu den in der Abbildung 56 angegebenen Fehlerbalken.

Der Unterschied der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Cd-Diffusionskoeffizienten zu den Literaturwerten kann vor allem durch die Randbedingungen der jeweiligen Experimente begründet sein. Im Unterschied zu den Proben von Kuttler et al., die mit der MOCVD hergestellt wurden, sind die hier untersuchten Proben mittels MBE gewachsen. Die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen (MOCVD unter Atmosphärendruck, MBE unter Ultrahochvakuum) bedingen auch unterschiedliche Vakanzkonzentrationen im Kationenuntergitter, woraus eine starke Auswirkung auf den Cd-Diffusionsprozeß resultiert [Kuttler].

Die eigenen Experimente sind an Schichten durchgeführt worden, deren Dicke mindestens 30 nm betrug. Damit war gesichert, daß für den Diffusionsprozeß innerhalb der gewählten Temperatur immer genügend Material zur Aufrechterhaltung des Unterschiedes des chemischen Potentials vorhanden ist. Geht die Triebkraft für die Diffusion zurück, dann wird der Prozeß verlangsamt und der Diffusionskoeffizient wird kleiner.

Die angestellten Betrachtungen sollen verdeutlichen, daß ein unmittelbarer Vergleich der Diffusionskoeffizienten an Proben unterschiedlicher Herstellungsart und Schichtzusammensetzung problematisch ist, zumal die Untersuchungsmethoden in allen gezeigten Fällen unterschiedlich sind.

Neben den Cd-Diffusionskoeffizienten in ZnSe bei 320 °C ist in der Tabelle 8 auch das laterale Auflösungsvermögen mit 7 bis 9 nm angegeben, welches durch den Vergleich der Cd-Konzentrationsprofile einer ungetemperten und einer bei MBE-Wachstumstemperatur getemperten Probe bestimmt wurde. Aus den Voruntersuchungen an der ZnSe/GaAs-Grenzfläche ließ sich ein laterales Auflösungsvermögen von etwa 10 nm unter der Voraussetzung abschätzen, daß ein scharfer Übergang ohne Verschmierung des Konzentrationsprofils vorliegt. Offensichtlich ist diese Annahme idealisiert, tatsächlich liegt eine Verschmierung von 1 bis 3 nm vor. Die möglichen Ursachen dafür sollen im folgenden erläutert werden.

Ein Beitrag, der zusätzlich zu einem scheinbar schlechteren lateralen Auflösungsvermögen führen kann, besteht in der thermischen Beeinflussung der Proben während der Ionenstrahlpräparation, die einen zusätzlichen Tempersschritt darstellt. Das Entfaltungsprogramm unterscheidet nicht zwischen einzelnen Verbreiterungsbeiträgen die gleichermaßen in beiden Proben auftreten, wie der Anregungsbereich der emittierten Röntgenstrahlung oder die thermische Beeinflussung durch das Ionenstrahldünne. Somit repräsentiert das Konzen-

trationsprofil der Grenzflächen der ungetemperten Probe den Zustand nach der TEM-Präparation.

Die elektronenstrahltransparenten Bereiche wurden in allen Proben so erzeugt, daß die Probendicke vor dem Ionenstrahldünnen 90 – 100 µm betrug. Auf diese Weise kann man verhindern, daß Defekte, die durch die mechanische Vorpräparation besonders im weichen ZnSe entstehen, im durchstrahlbaren Bereich der Probe sichtbar sind. Die Zeit für das Ionenstrahldünnen beträgt dann aber wegen der großen Anfangsdicke etwa 11 h. Dabei konnte eine Veränderung der Proben aufgrund thermischer Belastung nicht ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 3.4).

Zur Verkürzung der Bearbeitungszeit mit dem Ionenstrahl geht man zur Präparation mit Muldenschleifen über. Hierbei erreicht man Ausgangsdicken für das Ionenstrahldünnen von etwa 30 µm. Die Bearbeitungszeit bei gleichen Parametern wird dadurch auf etwa 4 h reduziert.

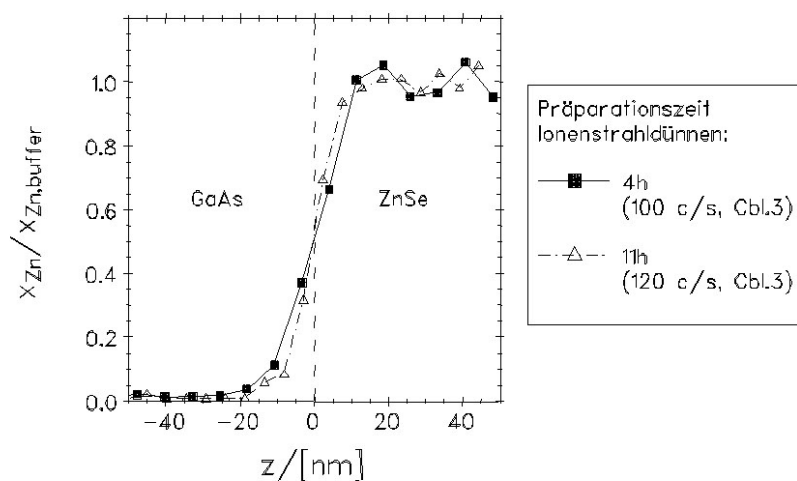


Abbildung 58: Vergleich der Zn-Konzentrationsprofile unterschiedlich lang ionenstrahlgedünnter Proben

Zwei Proben, die eine 4 h und die andere 11 h lang ionenstrahlgedünnt, sollen anhand ihrer Zn-Konzentrationsprofile an der Grenzfläche GaAs-Substrat/ZnSe-Pufferschicht verglichen werden. In der Abbildung 58 sind die unter vergleichbaren apparativen Bedingungen erhaltenen Profile gegenübergestellt. Ein schärferer Übergang zwischen GaAs und ZnSe, der für die nur 4 h ionenstrahlgedünnte Probe zu erwarten ist, kann im Rahmen des Meßfehlers nicht gefunden werden. Es ist daraus zu schlußfolgern, daß die Bearbeitung mit dem Ionenstrahl keine mit EDXS meßbare Veränderung des Zn-Konzentrationsprofils verursacht. Ein direkter Vergleich zweier Cd-Profile kann nicht gegeben werden.

6.3 Quantitative HRTEM-Untersuchungen

Anhand der Auswertungen von HRTEM-Abbildungen der Gitterstrukturen im Grenzflächenbereich sollen in Ergänzung zu den EDXS-Untersuchungen weitere Erkenntnisse über den Verlauf der Konzentrationsprofile gewonnen werden.

Prinzipiell erscheint die Projektion der atomaren Struktur in [100]-Richtung für diese Untersuchung sehr gut geeignet, da in HRTEM-Abbildungen, die mit einem entsprechend gut auflösenden Mikroskop erhalten werden, zwischen den Se- und Zn- bzw. (Zn,Cd)-Atomspalten unterschieden werden kann. In der Tabelle 9 sind die Abstände zwischen den Atomspalten für die Einstrahlrichtungen [100] und [110] aufgeführt. Zur gleichzeitigen Untersuchung von gitterfehlpassungsbedingten Grenzflächendefekten wurde jedoch die Präparation in [110]-Einstrahlrichtung bevorzugt. Somit stehen zur Bildanalyse HRTEM-Abbildungen für diese Einstrahlrichtung zur Verfügung.

Tabelle 9: Übersicht über die in HRTEM-Abbildungen aufzulösende Abstände bei Einstrahlung in [110]- und in [100]-Richtung für verschiedene Materialien

Material	Gitterkonstante a / [Å]	Aufzulösender Abstand / [Å]	
		[110]-Projektion $\sqrt{\frac{3}{8}} \cdot a$	[100]-Projektion $\frac{\sqrt{2}}{4} \cdot a$
GaAs	5,653	3,462	1,999
ZnSe	5,667	3,470	2,003
CdSe	6,010	3,680	2,125

Zur Auswertung wurde das Programm DALI (*Digital Analysis of Lattice Images*, [Rosenauer96]) genutzt. Da diese Methode nur auf HRTEM-Abbildungen defektfreier Grenzfläche anwendbar ist, können nur Aufnahmen der Grenzflächen der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht verwendet werden. Exemplarisch soll eine Aufnahme der Grenzfläche zur ZnSe-Pufferschicht analysiert werden. Die mechanisch vorpräparierte Probe mit einer Dicke von 90 – 100 µm wurde ionenstrahlgedünnt. In der Abbildung 59 ist die digitalisierte Aufnahme mit dem über das Bild gelegten orthogonalen Gitter dargestellt. Das Bild ist fouriergefiltert und invertiert, um die Identifikation der Schwerpunkte der Zn-Se-Hanteln zu vereinfachen.

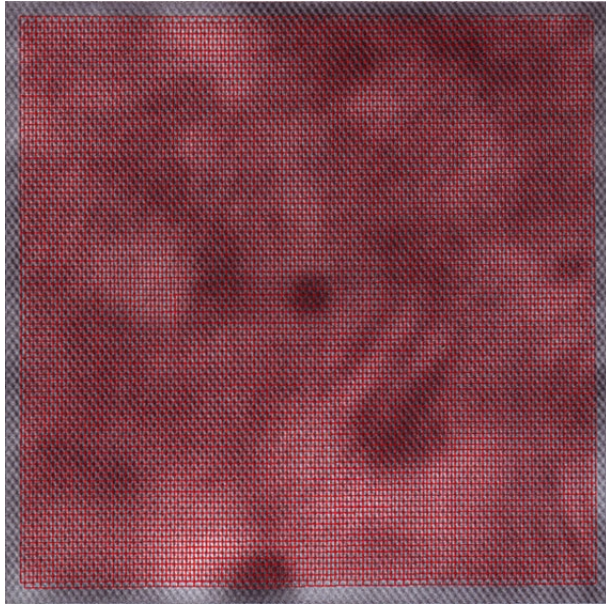


Abbildung 59: HRTEM-Abbildung der Grenzfläche zwischen ZnSe-Pufferschicht (unten) und (Zn,Cd)Se (oben) mit den Gittern der Hantelschwerpunkte

Im Verlauf der Analyse wird ein Referenzgitter definiert, welches den Bereich repräsentiert, in dem es keine Gitterkonstantenänderungen gibt. Die Überlagerung von Referenzgitter und im Bereich der Grenzfläche real gefundenem Gitter ergibt Abweichungen, die über der analysierten Netzebene aufgetragen werden. Zur anschaulicheren Darstellung der Ergebnisse rechnet man die absoluten Werte in relative Änderungen bezogen auf die Gitterkonstante im Referenzgitter um (siehe Abbildung 60). Die angegebenen Gitterkonstanten sind die Mittelwerte aller innerhalb der analysierten (001)-Netzebene gefundenen Abstände.

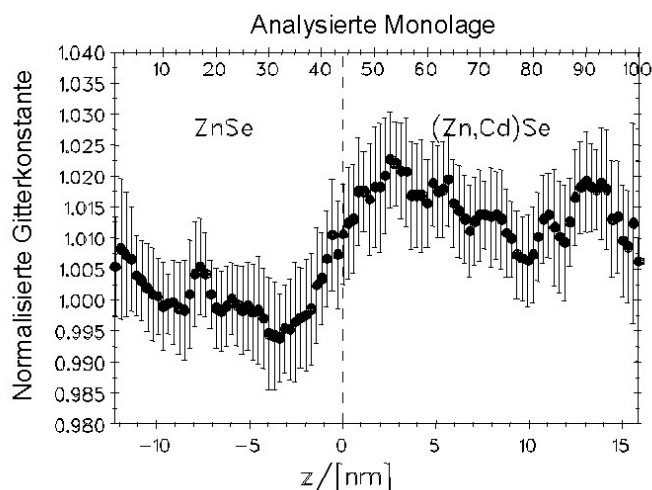


Abbildung 60: Untersuchung der Gitterkonstantenänderungen an der Grenzfläche ZnSe-Pufferschicht/30 nm (Zn,Cd)Se

Aus Abbildung 60 lässt sich auf einen über etwa 20 ML verschmierten Anstieg von der Gitterkonstante des ZnSe zum Wert für das $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ schließen. Solch eine starke Ver-

schmierung des Übergangs läßt sich nicht durch eine während des MBE-Wachstums abgelaufene Diffusion erklären, da die niedrige Wachstumstemperatur von 320 °C eine Diffusion in dieser Größenordnung verhindert. Aus Untersuchungen der optischen Eigenschaften dieser Schichten folgt ebenfalls, daß scharfe Grenzflächen vorliegen müssen.

Die Ursache für eine derartige Verschmierung muß in der Ionenstrahlpräparation gesucht werden. Es ist anzunehmen, daß der Bearbeitungsschritt mit den energiereichen Ionen die Eigenschaften der Grenzflächen verändert.

Aufschluß über den unmittelbaren Verlauf der Grenze zwischen der ZnSe-Pufferschicht und dem (Zn,Cd)Se gibt die 2-dimensionale Darstellung der Gitterkonstantenänderung in der Abbildung 61. Im unteren Bildbereich gibt es keine sichtbaren Änderungen der Abstände in Wachstumsrichtung, hier liegt ZnSe vor. In der oberen Bildhälfte, beim Übergang in die (Zn,Cd)Se-Schicht, zeigt sich, daß es keine ebene Grenzfläche gibt. Es ist eine Aufrauhung zu verzeichnen, die sich lokal verschieden über einige Nanometer erstreckt. Somit ist die Ursache für die signifikante Verschmierung des Gitterkonstantenprofils weniger in einer abgelaufenen Interdiffusion zu sehen, sondern vielmehr in einer aufgerauhten Grenzfläche.

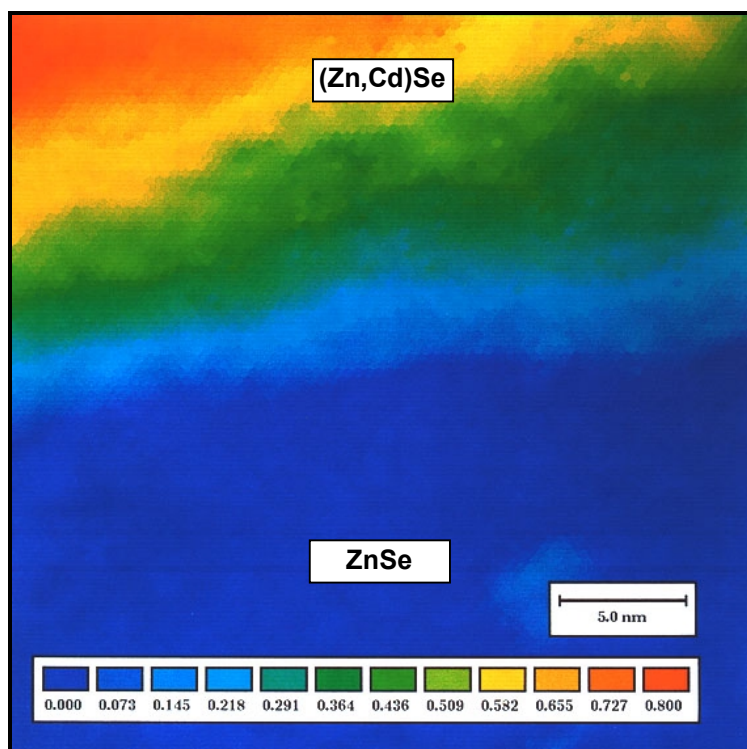


Abbildung 61: Relative Gitterkonstantenänderungen in dem in Abbildung 59 gezeigten Ausschnitt

Aus der Abbildung 60 allein läßt sich diese Aussage nicht treffen, da durch die Mittelung der Gitterkonstantenänderung senkrecht zur Wachstumsrichtung sowohl eine Interdiffusion als auch eine raue Grenzfläche das gleiche Ergebnis liefern können.

6.4 Vergleichende Betrachtung von EDXS- und HRTEM-Ergebnissen

Die Gegenüberstellung der Resultate beider Methoden ist besonders interessant, da beide unabhängig voneinander sind. Einerseits werden ortsabhängig elementspezifische Röntgenquanten gemessen und daraus Konzentrationen bestimmt und andererseits Gitterkonstantenänderungen analysiert.

Für einen einfacheren Vergleich sind die Abbildung 50a (siehe Seite 89) und die Abbildung 60 (siehe Seite 99) modifiziert wiedergegeben. In der Abbildung 62a ist ein Ausschnitt aus dem Konzentrationsprofil der ungetemperten, 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht so dargestellt, daß das Ortsintervall im Diagramm a) mit dem in der Abbildung b) übereinstimmt.

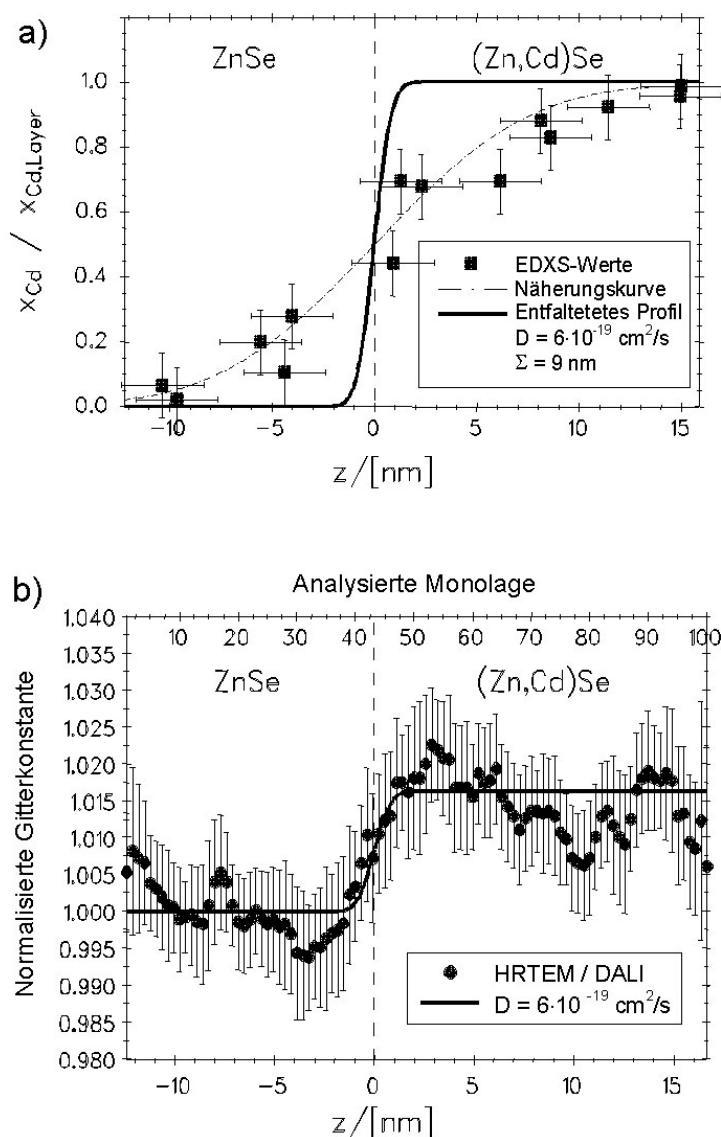


Abbildung 62: Vergleich der EDXS-Untersuchungen (a) mit den Ergebnissen von DALI (b)

Für das von der apparativen Verbreiterung entfaltete Profil wurde ein Diffusionskoeffizient von $D = 6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt und die entsprechende Kurve in das Diagramm a) eingetragen. Die dick eingezeichnete Kurve in b) ist mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten berechnet und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den DALI-Ergebnissen.

Die Entfaltungsprozedur vergleicht die mit EDXS bestimmten Konzentrationsprofile der ungetemperten und der getemperten Probe und ermittelt deren Veränderung aufgrund von Diffusion. Zwischen den Verbreiterungsbeiträgen infolge des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens und infolge der thermischen Beeinflussung während der Ionenstrahlpräparation unterscheidet die Prozedur nicht. Das experimentell bestimmte Konzentrationsprofil wird von beiden Effekten gleichermaßen befreit. Die entfalteten Verläufe entsprechen also den Konzentrationsprofilen vor der Ionenstrahlpräparation.

Mit Hilfe des Programmes DALI werden dagegen die Gitterkonstantenänderungen im Grenzflächenbereich der gedünnten Probe analysiert. Das Konzentrationsprofil widerspiegelt also den Verlauf nach der Ionenstrahlpräparation.

Aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen dem entfalteten Konzentrationsprofil aus den EDXS-Untersuchungen und dem mit DALI bestimmten Profil kann geschlußfolgert werden, daß die thermische Beeinflussung der Probe durch die Bearbeitung mit dem Ionenstrahl vernachlässigbar klein ist.

Der für 320°C bestimmte, gemittelte Diffusionskoeffizient für Cd in ZnSe von $D = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ hat für das MBE-Wachstum und die dabei angestrebte Erzeugung sehr scharfer Übergänge die folgenden Konsequenzen.

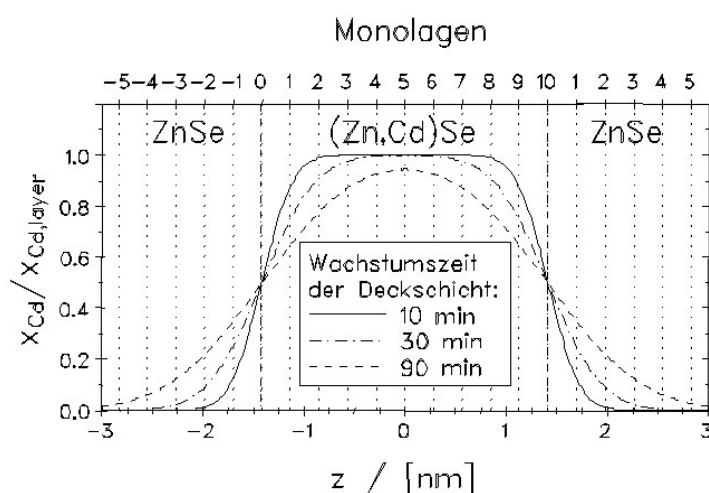


Abbildung 63: Verschmierung des Cd-Konzentrationsprofils einer 10 ML dicken (Zn,Cd)Se-Schicht während des MBE-Wachstums bei 320°C unter Ansatz eines Diffusionskoeffizienten von $D = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$

Der Grenzflächenbereich zwischen ZnSe und dem Mischkristall $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ erstreckt sich wegen der geringen Beimengung von Cd von vornherein auf etwa 2 ML. Die Verschmierung des Konzentrationsprofils in der Abbildung 63 nach 10 min Wachstumszeit der Deckschicht reproduziert also die maximal erreichbare Schärfe des Übergangs vom ZnSe zum (Zn,Cd)Se. Nach 30 min stellt sich jene Verschmierung ein, die an den untersuchten Proben nach Wachstum einer 300 nm dicken Deckschicht gefunden wurde. Noch dickere Deckschichten bedingen eine längere thermische Beeinflussung, und damit eine weitere Verschmierung des Konzentrationsprofils. Die in der dritten Kurve zugrunde gelegten 90 min entsprechen in etwa dem Wachstum einer 1 μm dicken Schicht.

7. Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten

7.1 Einführende Erläuterungen

Quantenpunkte (*quantum dots* - QDs) sind Strukturen, deren Abmessungen in den drei Raumrichtungen im Bereich des doppelten Exziton-Bohr-Radius liegen. Dieser entspricht der Ausdehnung eines Elektron-Loch-Paares (Exziton). Im Falle der breitlückigen II-VI-Verbindungshalbleiter beträgt er etwa 5 nm [Landoldt-Börnstein]. In einer dreidimensional ausgedehnten Matrix (z.B. einem Massivkristall) kann sich das Exziton frei bewegen. Bei einer Dimensionsreduzierung werden die Freiheitsgrade der Translation verringert (*confinement*). Innerhalb eines QDs verbleibt schließlich für den Schwerpunkt des Exzitons kein Freiheitsgrad für eine laterale Bewegung.

Bei der Rekombination von Elektron und Loch wird ein bestimmter Energiebetrag freigesetzt, der von der Breite der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband abhängig ist. Ihrerseits ist die Energiebandlücke und damit die Wellenlänge der bei der Rekombination von Elektron und Loch freigesetzten Strahlung eine Funktion der chemischen Zusammensetzung und der Abmessungen des Objektes, in dem sich das Exziton befindet. Die Anzahl von QDs gleicher Größe beeinflusst die Intensität der dazugehörigen emittierten Strahlung. Besitzen alle QDs die gleiche Größe und Zusammensetzung, dann sollte ein Photolumineszenz (PL) - Spektrum nur einen einzigen Peak mit Lorentzverteilung zeigen. Wachstums- oder prozeßbedingte Defekte in den Grenzflächen und innerhalb der Schichten sind jedoch die Ursache für eine größere Halbwertsbreite der Emissionslinie, wobei gleichzeitig auch die Intensität der Emission durch einen höheren Anteil nichtstrahlender Rekombinationen reduziert wird.

Im vorliegenden Fall sollen schichtweise angeordnete QD-Strukturen mit möglichst homogenen Eigenschaften erzeugt werden. Dieses Ziel kann einerseits durch eine nachträgliche Strukturierung von gewachsenen Schichten erreicht werden, wobei elektronenlithographische Methoden oder fokussierte Ionenstrahlen zur Anwendung kommen. Andererseits kann die Oberfläche geeignet feilgeschnitten werden, so daß regulär verteilte Stufen oder Terrassen entstehen, auf denen sich die QDs in einem gleichmäßigen Raster bilden können. Schließlich ist es auch möglich, daß auf glatten Oberflächen ein Selbstorganisationsprozeß stattfindet und dabei die QDs entstehen.

Die derzeit mit lithographischen Methoden erreichbaren lateralen Abmessungen liegen im Bereich von etwa 10-20 nm ([Craighead] und [Stern]). Wie oben beschrieben, werden jedoch Abmessungen kleiner als 10 nm benötigt. Durch den Beschuß mit Elektronen oder Ionen besteht zusätzlich die Gefahr, im ZnSe Defekte und Verunreinigungen zu erzeugen, welche die spätere Funktion als Bauelement einschränken. Somit treten bisher diese Strukturierungsmethoden für das vorliegende Materialsystem in den Hintergrund.

Der Fehlschnitt von Oberflächen zur Erzeugung von Quantendrähten oder auch QDs bedeutet, daß die Oberflächennormale um einen bestimmten Winkel von einer niedrig indizierten Richtung abweicht. Dabei entstehen entweder Stufen oder schachbrettartige Terrassen mit niedriger Indizierung, wobei die mit den Kanten aneinander stoßenden Felder unterschiedliche Höhen besitzen, so daß eine Neigung in eine Richtung entsteht. Am System CdTe auf MnTe zeigten Mariette et al. die Möglichkeit, auf um 2° von der [001] in Richtung [110] fehlgeschnittenen (Cd,Zn)Te-Substraten verkippte Supergitter (*tilted superlattices* - TSLs) zu erzeugen [Mariette]. Martrou et al. untersuchten Stufen auf der CdTe(001)-Oberfläche und fanden mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy* - STM) Stufen, die parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verlaufen [Martrou]. An GaAs-Oberflächen wurden dagegen Stufen parallel der $\langle 110 \rangle$ -Richtung gefunden ([Behrend] und [Petroff]). Martrou et al. erklärten weiterhin den Unterschied im Verhalten der II-VI- gegenüber den III-V-Oberflächen mit Hilfe einer $c(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion, die wegen ihrer vierzähligen Symmetrie keine der beiden Richtungen bevorzugt erscheinen läßt, so daß sich quadratische Inseln ausbilden [Martrou].

Bei der Selbstorganisation auf einer glatten Oberfläche existiert keine feste Vorgabe der Größe und der lateralen Position der QDs. Dadurch bildet sich eine Größenverteilung aus, die zur Verbreiterung des Peaks im Photolumineszenzspektrum führt.

Das technologische Ziel der Untersuchungen an den QD-Strukturen ist die Herstellung von Bauelementen. Insbesondere stehen hierbei die Licht emittierenden Bauelemente (*light emitting devices* - LEDs) und speziell Laser (*light amplified stimulated emission of radiation* - Bauelemente im Mittelpunkt des Interesses. Der Vorteil der letztgenannten Bauelemente liegt vor allem in der hohen Intensität und Kohärenz des emittierten Lichts bei einer geringen Halbwertsbreite der Energieverteilung.

Für die im infraroten Spektralbereich emittierenden III-V-Verbindungshalbleiter, wozu z.B. (In,Ga)As/GaAs oder InP/(In,Ga)P gehören, die eine Energiebandlücke von etwa 1,5 eV besitzen, existieren seit mehr als 10 Jahren Erfahrungen bei der Herstellung von selbst-organisierten QD-Strukturen sowohl mittels MBE als auch metallorganischer Gasphasen-

epitaxie (*metal-organic chemical vapor deposition* - MOCVD) (z.B.: [Ledentsov96a], [Cirlin], [Heitz], [Heinrichsdorff96], [Georgson] und [Bimberg98]). Die Wachstumsmechanismen und physikalischen Eigenschaften sind intensiv erforscht worden und werden weitestgehend verstanden. Es wurden erfolgreich Laser-Strukturen erzeugt und untersucht (z.B.: [Miyamoto], [Hirayama], [Bimberg97], [Heinrichsdorff97], [Ledentsov96b], [Alferov] u.a.).

Die Situation bei den II-VI-Verbindungshalbleitern stellt sich dagegen anders dar. Zu den selbstorganisierten, nulldimensionalen Strukturen breitlückiger II-VI-Halbleiter, die Licht im blaugrünen Spektralbereich emittieren, existieren bisher wenige Arbeiten. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen an nulldimensionalen Strukturen des Materialsystems (Zn,Cd)Se/ZnSe liefern unterschiedliche Angaben zur Größe, Morphologie und Zusammensetzung.

Lowisch et al. [1] fanden in MBE-gewachsenen 3 nm dicken $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ -Schichten mit einem Cd-Anteil von $x > 0,3$ anhand von Kathodo- und Photolumineszenz-Untersuchungen eine dreidimensional eingeschränkte Lokalisierung von Exzitonen. Dieses *Confinement* innerhalb der Schicht führte man auf eine lokale Änderung der Energiebandlücke zurück, die durch Änderungen der Zusammensetzung oder den Übergang von der Zinkblende- in die Wurtzit-Struktur verursacht worden sein können. Flack et al. ermittelten aus TEM-Abbildungen planarer Proben einen Durchmesser der MBE-gewachsenen QDs von etwa 10 nm [Flack]. Die mittlere Höhe der QDs von 1,5 nm wurde aus der Flächendichte der Inseln und der Menge des abgeschiedenen Materials abgeschätzt, wobei PL-Messungen diesen Wert stützten. Ebenfalls mittels MBE erzeugte CdSe-Inseln auf ZnSe konnten Xin et al. mit Hilfe von Atomkraftmikroskopie (*atomic force microscopy* - AFM) und PL nachweisen [Xin]. Sie fanden einen mittleren Durchmesser von 40 nm und eine mittlere Höhe von 10 nm. Auf das gleiche Größenverhältnis von 4 : 1 schlossen auch Hommel et al. anhand von AFM-Untersuchungen an nicht abgedeckten CdSe-Inseln [Hommel]. Dahingegen zeigten TEM-Untersuchungen am Querschnitt vergrabener CdSe/ZnSe-Inseln, daß nach Überwachsen mit etwa 30 nm ZnSe solch hohe Inseln nicht mehr vorliegen. Die Größenreduzierung wurde durch Interdiffusion von Cd und Zn erklärt. Zhu et al. erzeugten selbstorganisierte CdSe-Quantenpunkte auf (111)A-orientiertem ZnSe mittels *atomic layer epitaxy* (ALE) [Zhu]. AFM-Untersuchungen lieferten einen mittleren Durchmesser von 40 nm und eine mittlere Höhe von 10 nm. Das MBE-Wachstum von nanostrukturiertem $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ mit $x \approx 0,09$ auf ZnSe mit (110)-Orientierung untersuchten Zhang et al. [Zang]. Die (110)-Oberflächen wurden durch Spalten innerhalb der Züchtungsanlage erhalten. Das homoepitaktische Wachstum von

ZnSe führte zur Aufräuhung der Oberfläche, so daß beim anschließenden Wachstum der (Zn,Cd)Se-Schicht Bereiche mit unterschiedlicher Dicke entstanden. Die Dickenfluktuationen führten zur Lokalisierung von Exzitonen, was anhand von Kathodolumineszenz und Mikrophotolumineszenz nachgewiesen werden konnte. Ko et al. erzeugten CdSe-QDs ebenfalls auf [110]-orientiertem ZnSe durch MBE [Ko]. AFM-Untersuchungen der nicht abgedeckten Quantenstrukturen ergaben eine mittlere Höhe von 10 nm und eine durchschnittliche laterale Ausdehnung von 47 nm. Einen deutlich anderen Ansatz zur Erzeugung von CdSe/ZnSe-QDs wählten Straßburg et al. [Straßburg]. Es wurden mittels MOCVD CdSe-Submonolagenschichten mit einem Bedeckungsgrad von nominal 0,7 erzeugt. Die Auswertung von HRTEM-Abbildungen mit Hilfe des Programmpaketes DALI zeigten, daß Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 5 nm bei einer Höhe von etwa 1 nm entstanden sind. Der CdSe-Gehalt ließ sich ausgehend von der Gitterkonstante, die innerhalb der Inseln ermittelt wurde, auf etwa 40 % abschätzen.

In den Proben, die der Gegenstand der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen sind, konnte anhand von RHEED und Photolumineszenz [Rabe97] sowie anhand von AFM-Messungen [Kratzert] die erfolgte Bildung von QDs des Materialsystems (Zn,Cd)Se/ZnSe nachgewiesen werden. Auf den Erzeugungsprozeß soll im folgenden kurz eingegangen werden.

7.2 Erzeugung der Quantenpunkte

Die Entstehung von Inseln auf einer Benetzungsschicht bei dicht am thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Bedingungen läßt sich durch einen Wachstumsmechanismus erklären, der auf Stranski und Krastanow zurückgeht und für Ionenkristalle formuliert wurde [Stranski]. Zum Teil läßt sich dieser Mechanismus auch auf das (Zn,Cd)Se/ZnSe übertragen, wobei mehrere Wachstumsparameter einen entscheidenden Einfluß besitzen. Das (Zn,Cd)Se wird auf ZnSe abgeschieden, wobei ein geometrischer Misfit zwischen beiden Materialien besteht. Die sich beim Wachstum in der Schicht summierende elastische Deformationsenergie überschreitet bei einer bestimmten Dicke den kritischen Wert für einen Relaxationsprozeß. Im Abschnitt 5.2.2 konnte gezeigt werden, daß unter den gewählten Wachstumsbedingungen (s. Abschnitt 3.2) die mit überkritischer Dicke gewachsene $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Se}$ -Schicht (Misfit gegenüber ZnSe $f = 0,014$) relaxiert, indem Misfitversetzungen ausgebildet werden. Im Falle des Wachstums von CdSe auf ZnSe ($f = 0,07$) erfolgt der Spannungsabbau bei Erreichen der kritischen Schichtdicke von etwa 3 ML durch eine Inselbildung. Innerhalb der Inseln kann das aufwachsende Material die eigene Gitterkonstante ausbilden und somit relaxieren. Bei der

Relaxation der CdSe-Schicht mit kritischer Dicke ist unter den gewählten Wachstumsbedingungen offensichtlich die Bildungsenthalpie kleiner für die Inseln als für die Misfitversetzungen, weswegen die Entstehung der Inseln bevorzugt stattfindet.

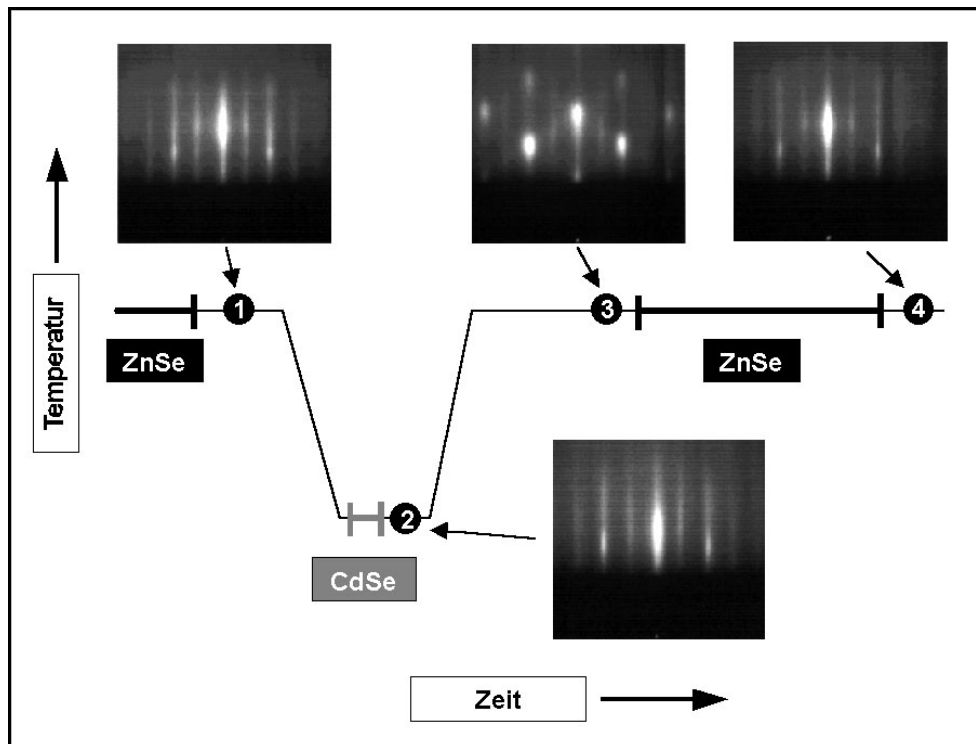


Abbildung 64: Schema zur Veranschaulichung des MBE-Wachstumsregimes mit RHEED-Aufnahmen zur Charakterisierung des Oberflächenzustandes nach den einzelnen Prozessschritten ([Rabe98a])

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CdSe-QDs auf ZnSe-Unterlage wurden unter Verwendung eines von Rabe et al. entwickelten Wachstumsregimes hergestellt. Dabei erfolgte das zweidimensionale Wachstum des ZnSe auf dem GaAs-Substrat bei 310 °C unter gleichzeitiger Kontrolle der Oberflächenstruktur, wozu das RHEED-Beugungsbild genutzt wurde (vgl. Abbildung 64, [Rabe98a]). Das Beugungsbild dieser Oberfläche zeigte stabförmige Reflexe (1). Zum Aufwachsen des CdSe wurde die Substrattemperatur auf 230 °C gesenkt. Die 3 ML CdSe wurden ebenfalls im Schichtwachstumsmodus abgeschieden, um eine definierte Aussage über die Schichtdicke machen zu können. Auch von dieser Oberfläche erhielt man ein Beugungsbild mit stabförmigen Reflexen (2). Nachfolgend wurde die Substrattemperatur wieder auf 320 °C erhöht, wobei ein Se-Gegendruck zur Vermeidung einer Se-Verarmung aufgebaut wurde. Nach wenigen Sekunden veränderte sich das RHEED-Beugungsbild deutlich. Die Intensität der Beugungsstäbe verringert sich bei gleichzeitigem Auftreten von punktförmigen Reflexen, welche auf das Vorhandensein von dreidimensionalen Objekten auf der Probenoberfläche hinwiesen (3). Röntgenographische Untersuchungen von Proben mit CdSe-QDs ergaben, daß sich nur das Material der obersten der 3 CdSe-Monolagen

zu Inseln umlagert und die darunter befindlichen zwei Monolagen als Schicht erhalten bleiben. Diese verbleibende Schicht wird als Restschicht bezeichnet [Rabe98b]. Im Unterschied zum Stranski-Krastanow-Wachstum, bei dem während des Wachstums auf einer Benetzungsschicht die Bildung der Inseln einsetzt, war in diesem Fall eine thermische Aktivierung notwendig. Wichtig ist zusätzlich, daß der Umordnungsprozeß auf der CdSe-Oberfläche aufgrund der etwa 40 min dauernden Wachstumspause bei 320 °C nahe am thermodynamischen Gleichgewicht verlaufen kann.

Die entstandenen Inseln wurden abschließend mit einer ZnSe-Schicht abgedeckt, wobei schon nach wenigen Monolagen ZnSe-Wachstum wieder zweidimensionales Wachstum anhand der stabförmigen Reflexe im RHEED-Beugungsbild festgestellt werden konnte (siehe (4) in Abbildung 64).

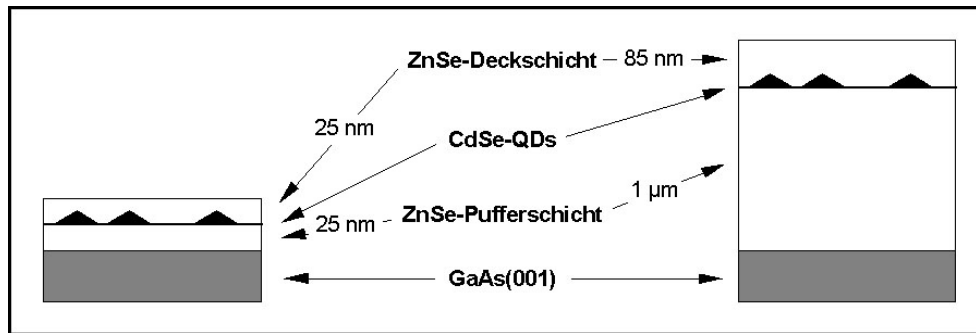


Abbildung 65: Prinzipieller Aufbau der zwei untersuchten Probenchargen

Es wurden zwei unterschiedlich aufgebaute Proben erzeugt. Die erste Probencharge, deren Aufbau in der linken Hälfte von Abbildung 65 schematisch dargestellt ist, besitzt eine nur 25 nm dicke ZnSe-Pufferschicht, die ausschließlich elastisch verspannt ist, so daß an der Grenzfläche ZnSe/GaAs keine Misfitversetzungen entstanden sein sollten. Auf der Pufferschicht ist die 3 ML dicke CdSe-Schicht abgeschieden, die anschließend thermisch aktiviert wurde. Die ZnSe-Deckschicht ist wiederum 25 nm dick. Die zweite Probensorte besitzt eine 1 µm dicke, plastisch relaxierte ZnSe-Pufferschicht, in der die Verspannung vollständig durch die Ausbildung von Misfitversetzungen abgebaut ist. Die 3 ML dicke CdSe-Lage wird von einer 85 nm dicken ZnSe-Schicht bedeckt.

7.3 Beugungskontrastuntersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten

Für die Untersuchungen im TEM wurden die beiden Proben sowohl in planarer Ausrichtung als auch im Querschnitt präpariert. Die Herstellung der Querschnittsproben erfolgte nach der Variante mit Muldenschleifen und anschließendem Xe⁺-Ionenstrahldünnen (vgl. Abschnitt 3.4). Für die planaren Proben wurden entsprechend des Probenaufbaus unterschiedliche

Verfahren angewendet. Im Falle der unterkritisch gewachsenen ZnSe-Pufferschicht konnte das etwa 50 nm dicke Schichtpaket ZnSe/CdSe/ZnSe als freistehende Folie erhalten werden, indem die Probe von der Rückseite mechanisch auf eine Enddicke von ca. 100 μm gedünnt und nachfolgend das verbleibende GaAs chemisch abgetragen wurde. Die Präparation der überkritisch gewachsenen Probe beinhaltete ebenfalls das substratseitige mechanische Dünnen auf eine Enddicke von 100 μm . Das naßchemische Dünnen ließ sich hier nicht anwenden, da die Gesamtdicke des ZnSe/CdSe/ZnSe-Pakets von über 1 μm für den Elektronenstrahl zu groß war. Die weitere Präparation erfolgte deshalb durch Muldenschleifen und Xe^+ -Ionenstrahldünnen.

Die Beugungskontrastuntersuchungen an den planaren Präparaten gestatten es, Informationen hinsichtlich der lateralen Ausdehnung der QDs, ihrer Flächendichte und möglicher lateraler Korrelationen zu erhalten. An Querschnittsproben lassen sich dagegen die Höhe, die Basisbreite und mögliche Facettierungen der entstandenen QDs einerseits anhand des Beugungskontrastes und andererseits unter Ausnutzung des Phasenkontrastes in der Hochauflösung untersuchen. Zusätzlich können das Vorhandensein einer Benetzungsschicht und deren Dicke festgestellt werden. Der Kontrast in den TEM-Hellfeldabbildungen wird im allgemeinen durch die Verspannungen in jenen Netzebenen dominiert, deren zugehörige Beugungsreflexe stark angeregt sind. In den Dunkelfeldabbildungen, für die ein gebeugter Strahl ausgewählt wird, tragen nur die Verspannungen in der zum Reflex gehörenden Netzebenenschar bei. Somit lassen sich aus den Beugungskontrastabbildungen vor allem Informationen über die Verspannungszustände einzelner Probenbereiche gewinnen.

Die Abbildung 66 zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung der planar präparierten Probe mit 25 nm dicker ZnSe-Pufferschicht, wobei parallel [001] eingestrahlt wurde. Es sind zahlreiche kaffeebohnenförmige Kontrastmerkmale zu sehen, die auf die Spannungsfelder um die CdSe-QDs zurückzuführen sind. Ähnliche Figuren zeigen sich jedoch auch an Spannungsfeldern von Einschlüssen und an Versetzungsschleifen mit wenigen Nanometern Abmessung, die bei der Bildung der QDs oder während der Ionenstrahlpräparation entstanden sein können. Da die Probe in der Endphase nur naßchemisch präpariert wurde, können Präparationsartefakte ausgeschlossen und alle Kontraste wachstumsbedingten Effekten zugeordnet werden.

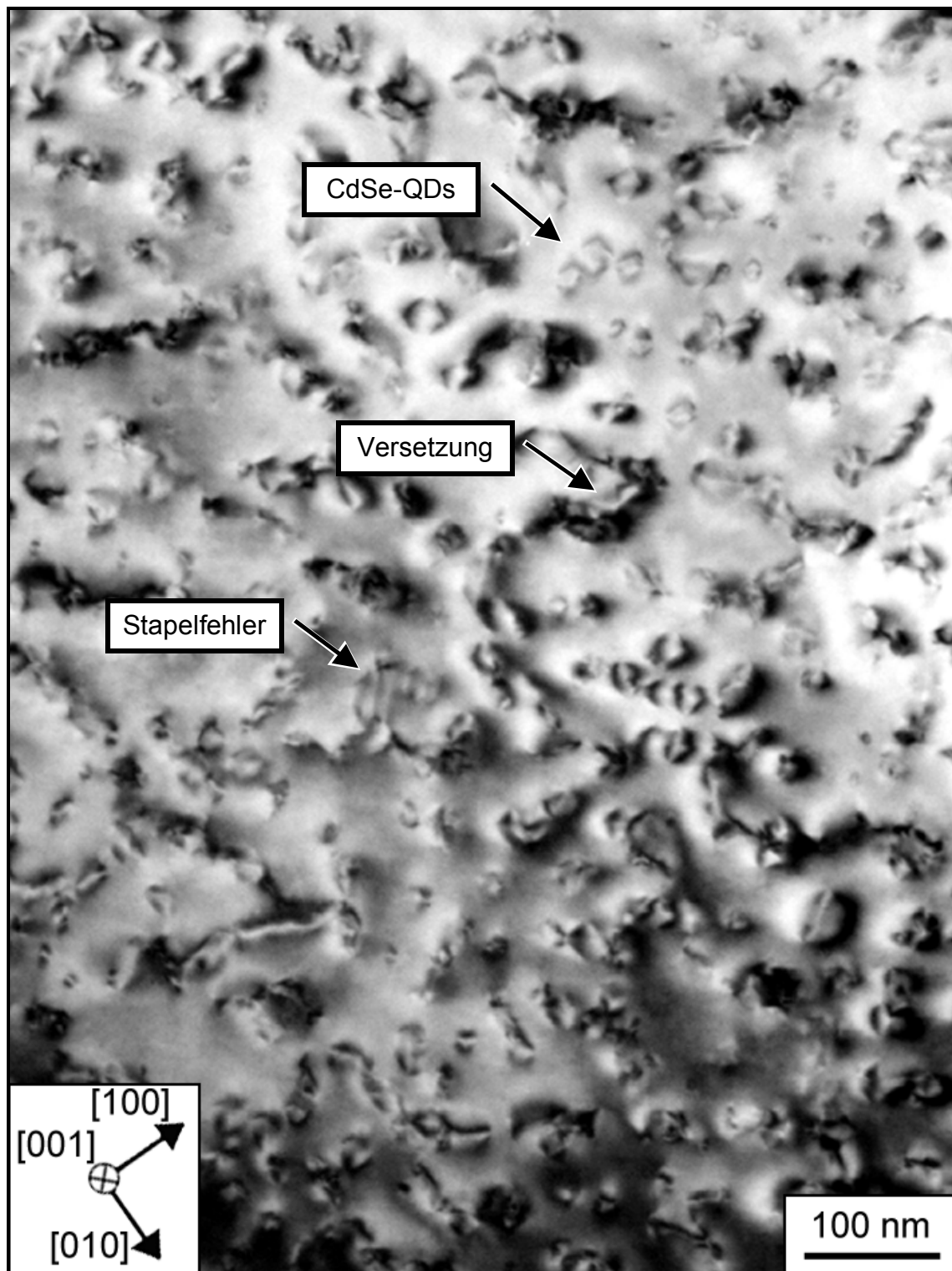


Abbildung 66: TEM-Beugungskontrastaufnahme (Hellfeld) ZnSe/CdSe-QD/ZnSe-Pakets in planarer Projektion bei unterkritischer Dicke der ZnSe-Pufferschicht

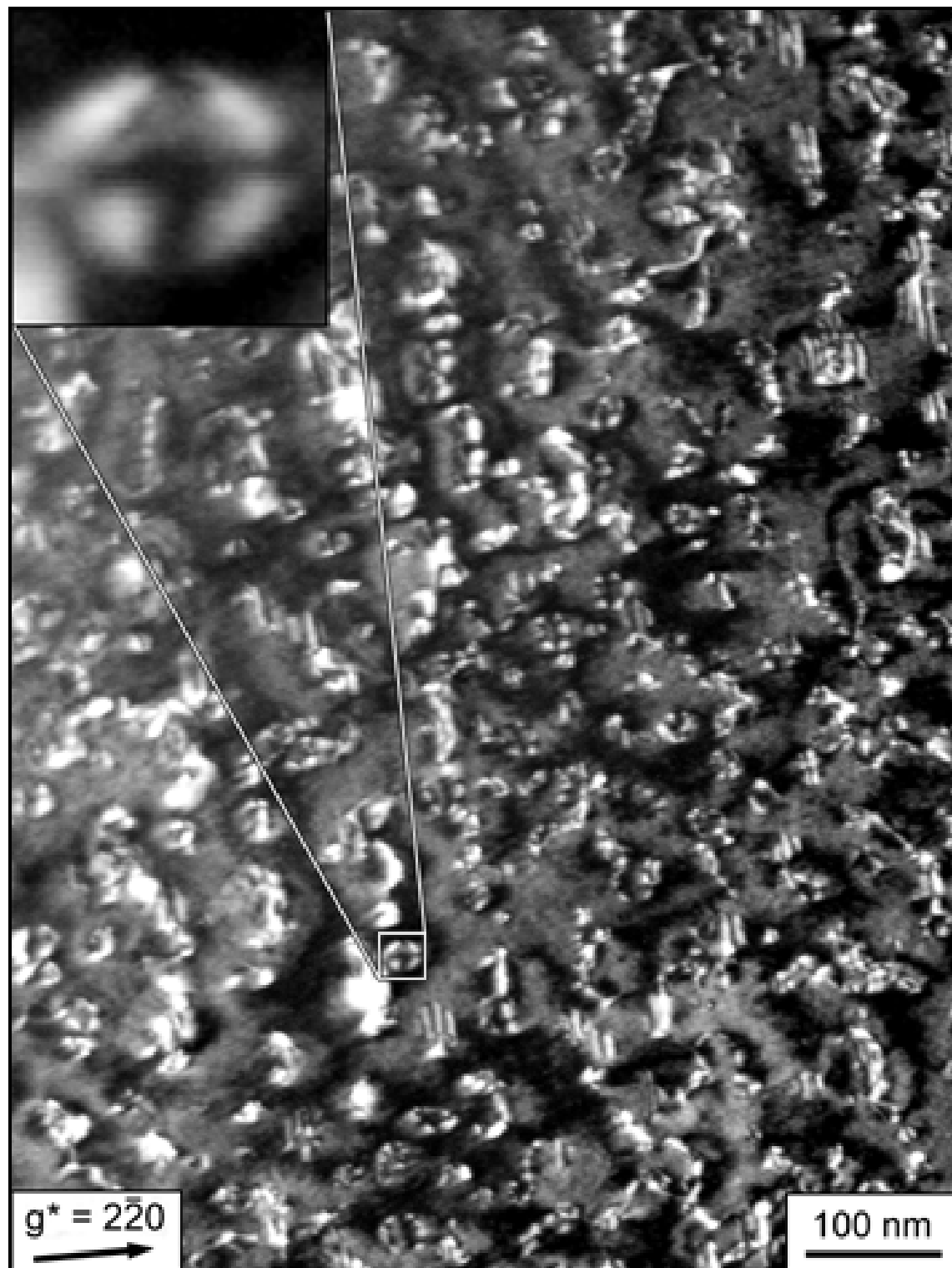


Abbildung 67: Planare $2\bar{2}0$ -Dunkelfeldaufnahme des gewachsenen ZnSe/CdSe-QD/ ZnSe-Pakets bei unterkritischer Dicke der ZnSe-Pufferschicht, Ausschnitt oben links: Kontrastmuster eines einzelnen QDs

Neben den kaffeebohnenartigen Kontrastmerkmalen lassen sich linienförmige Kontraste (Versetzungen) und von Stapelfehlern herrührende Streifenkontraste lokalisieren. Demzufolge sind bei der Relaxation des Schichtpaketes ZnSe/CdSe/ZnSe sowohl Quantenpunkte als auch Versetzungen und Stapelfehler entstanden.

Eine Abschätzung der Größe der QDs läßt sich anhand der Beugungskontraste nicht ohne weiteres vornehmen, da vor allem das Spannungsfeld um den einzelnen QD das jeweilige Kontrastmuster verursacht. Da das Spannungsfeld bis in die Umgebung des QDs reicht, vermittelt eine Größenangabe eher eine Vorstellung über die Obergrenze der Abmessungen. Aus der Abbildung 66 kann auf eine Größenverteilung zwischen 10 und 20 nm geschlossen werden. Die Flächendichte läßt sich mit etwa $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ angeben, die einem mittleren lateralen Abstand von etwa 50 nm entspricht.

Die Form und die Ausrichtung der CdSe-QDs kann allein aus der Abbildung und ohne entsprechende Kontrastsimulationen nicht ermittelt werden. Es gibt in vielen Kontrastfiguren eine Linie ohne Kontrast, deren Ausrichtung jedoch unterschiedlich ist. Für diese Abbildung wurde der Elektronenstrahl parallel zur [001]-Zonenachse orientiert, dabei waren viele Reflexe gleichzeitig angeregt worden, so daß Verspannungen in mehreren Netzebenenscharen zur Kontrastentstehung beitrugen. In einigen Fällen verläuft die Linie ohne Kontrast parallel [110] und in anderen Fällen parallel $[1\bar{1}0]$. Daraus läßt sich schließen, daß es keine bevorzugte Ausrichtung der QDs entlang einer bestimmten Richtung gibt, wie es bei dachartigen Insellformen der Fall wäre. Dies läßt die Annahme von vierzähligen (pyramidalen) oder höhersymmetrischen (linsenförmigen) QDs zu. Darüber hinaus läßt sich eine deutlich bevorzugte laterale Korrelation unter den QDs nicht feststellen.

In der $[2\bar{2}0]$ -Dunkelfeldaufnahme (siehe Abbildung 67) sind neben den Kontrastmerkmalen, die den CdSe-QDs zuzuordnen sind, ebenfalls Stapelfehler und Versetzungslinien anhand der entsprechenden Kontraste identifizierbar. Die Kontrastmuster einiger CdSe-QDs zeigen eine vierzählige Symmetrie, die den Schluß auf ein ebenfalls vierzähliges Spannungsfeld zuläßt. Die Ausrichtung der QDs ist nicht direkt mit der in Abbildung 66 vergleichbar, da die azimutale Orientierung unterschiedlich ist. Betrachtet man die vergrößerte Figur in Abbildung 67 im Ausschnitt links oben, so kann man ein dunkles, vierzähliges Kreuz erkennen, dessen Linien in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zeigen. Nimmt man an, daß diese Linien in Richtung der Diagonalen der Grundflächen einer Pyramide zeigen, so ergibt sich eine Orientierung der Basiskanten parallel $\langle 100 \rangle$. Somit besäßen die CdSe-Pyramiden in diesen Richtungen ihre kleinsten Abmessungen. Im Sinne der reziproken Beziehung zwischen den Abmessungen von

Objekten im Realraum und im reziproken Raum sollten die reziproken Gitterpunkte ihre größte Ausdehnung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen besitzen.

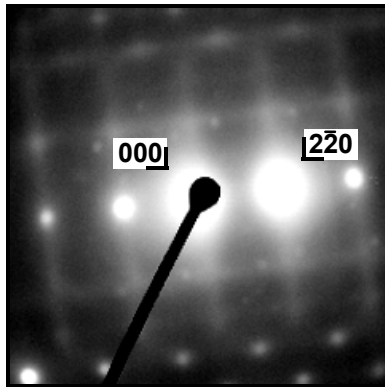


Abbildung 68: Feinbereichsbeugungsbild einer CdSe-QD-Probe bei angeregtem $2\bar{2}0$ -Reflex

Die Abbildung 68, welche das Beugungsbild der für die Abbildung 67 gekippten Probe zeigt, läßt im Gegensatz zu dieser Erwartung eher eine größere Ausdehnung der Beugungsreflexe entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen erkennen. Dies läßt wiederum den Schluß auf Objekte mit kleinsten Abmessungen parallel der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zu. Die Reflexe sind jedoch zusätzlich noch durch diffuse Linien verbunden, die auf die Stapelfehler zurückzuführen sind. Somit läßt sich aus dem Beugungsbild keine eindeutige Aussage über die Form der QDs treffen. Dies kann letztlich nur durch den Vergleich zwischen experimentellen Abbildungen und entsprechenden Simulationen des TEM-Beugungskontrastes erhalten werden. Die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen werden im Abschnitt 7.6 beschrieben.

In Ergänzung zu den Untersuchungen von Planarproben sollen im folgenden Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an den Querschnittsproben mit unterkritisch gewachsener ZnSe-Pufferschicht gezeigt werden.

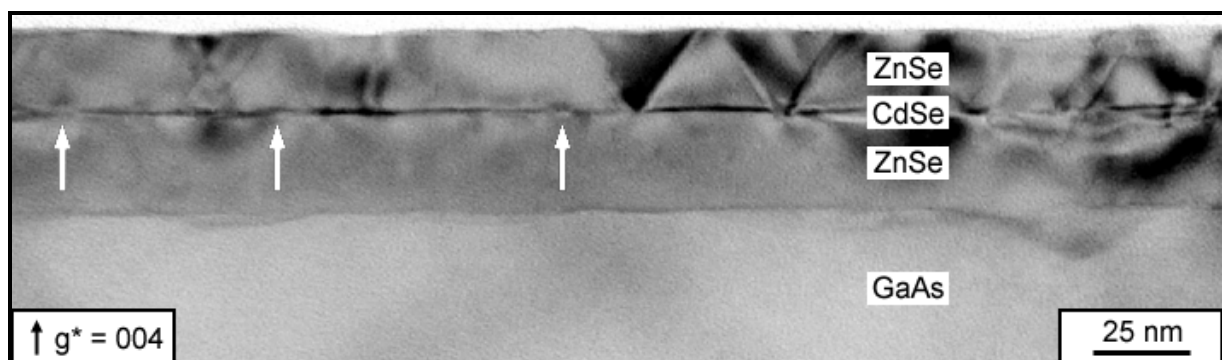


Abbildung 69: TEM-Beugungskontrastabbildung (Hellfeld) der Probe mit unterkritisch gewachsener ZnSe-Pufferschicht im Querschnitt. Die hellen Pfeile markieren die in der CdSe-Schicht befindlichen Quantenpunkte.

Die CdSe-Schicht zeichnet sich in der Abbildung 69 als durchgehende dunkle Linie im ZnSe ab, man kann also das nach der thermischen Aktivierung verbleibende CdSe als geschlossene Schicht ansprechen. Innerhalb dieser dunklen Linie gibt es Auswölbungen in Wachstumsrichtung, die auf die Existenz von kleinen Inseln mit Abmessungen von wenigen Nanometern, also QDs, schließen lassen (siehe Pfeile). Der projizierte Abstand von 50 bis 100 nm entspricht annähernd dem Ergebnis der Abschätzungen aus den Abbildungen der planaren Probe von 50 nm.

Die Abbildung 69 zeigt weiterhin, daß die 25 nm dicke ZnSe-Pufferschicht versetzungsfrei auf dem GaAs aufgewachsen ist. Das danach abgeschiedene CdSe besitzt nicht überall die Dicke von 3 ML, da nach nur 25 nm ZnSe-Wachstum die Unebenheiten des GaAs-Substrates noch nicht vollständig ausgeglichen sind. In Bereichen mit überkritischer Schichtdicke von mehr als 3 ML bilden sich Versetzungen und Stapelfehler (vgl. Abbildungen 66 und 67). Beträgt die CdSe-Schichtdicke 3 ML, lagert sich das Material bei der thermischen Aktivierung zu Inseln um.

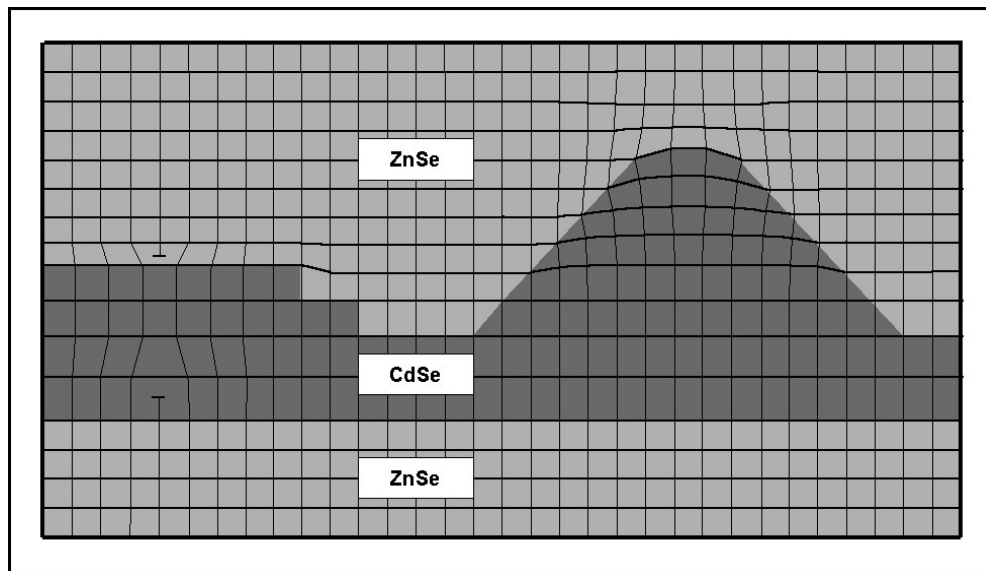


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Relaxationsmöglichkeiten bei unterschiedlichen CdSe-Schichtdicken, links: Versetzungsbildung bei überkritischer Dicke von etwa 4 ML, rechts: Inselbildung bei einer Ausgangsdicke von 3 ML (rechts)

Das Gitter des als Deckschicht aufwachsenden ZnSe muß sich dem teilweise plastisch relaxierten Gitter des CdSe anpassen. Der geometrische Misfit beträgt also auch hier wieder 7 %, so daß nach wenigen ML ZnSe die entsprechenden Relaxationsprozesse einsetzen. Zur Veranschaulichung der gleichzeitigen Existenz von QDs und Versetzungen soll die Abbildung 70 dienen. Die beiden Relaxationsmöglichkeiten sind hier nur schematisch dargestellt, der Abstand zwischen einem durch Versetzungsbildung relaxierten Bereich und einer Insel muß in der Probe größer sein. Die Grafik soll vor allem deutlich machen, daß die

Schichtdicke des verbleibenden CdSe variieren muß. Im Bereich der QDs beträgt sie 2 ML und im plastisch relaxierten Bereich bleibt die ursprüngliche Dicke von ≥ 4 ML erhalten.

Zusätzlich läßt sich in der Abbildung 69 erkennen, daß die vor der Abscheidung des CdSe vorhandene ZnSe-Oberfläche nicht atomar glatt ist. Die im Abschnitt 5.2.1 gefundenen Vertiefungen in der GaAs-Substratoberfläche sind auch im rechten Teil der Abbildung 69 sichtbar. Durch die nur 25 nm dicke ZnSe-Pufferschicht werden unter den hier verwendeten Wachstumsbedingungen die Unebenheiten nicht ausgeglichen. Somit ist die Rauigkeit der ZnSe-Oberfläche für die gezielte Beeinflussung des CdSe-Wachstums und der nachfolgenden thermisch aktivierten Umlagerung zu QDs ein schwer kontrollierbarer Parameter.

Im weiteren soll auf die Untersuchungen der Proben mit überkritisch gewachsener ZnSe-Pufferschicht eingegangen werden. Die TEM-Präparation wurde mit dem Ionenstrahldünnen beendet, bei dem Artefakte erzeugt werden können. Die dazugehörigen Kontrastmuster sind ähnlich denen der CdSe-QDs. Die Abbildungen müssen demnach unter Berücksichtigung dieser Artefakte diskutiert werden.

Die TEM-Hellfeldaufnahme der planaren Probe ist in der Abbildung 71 dargestellt. Die Probe wurde so gekippt, daß parallel zur [001]-Zonenachse eingestrahlt wurde. Die Probe war jedoch leicht gebogen, so daß der im Bild unten rechts sichtbare Bereich eine leichte Verkipfung in Richtung $[\bar{1}10]$ aufweist und sich damit die innere Struktur der Kontrastmuster ändert.

Die Größenverteilung der Kontrastmuster beträgt etwa 5 bis 50 nm. Nach ihrer inneren Struktur lassen sich die Muster in zwei Klassen unterteilen. Es gibt größere Figuren mit Abmessungen zwischen 10 und 50 nm, die eine zwei- oder vierzählige innere Struktur aufweisen. Die vierzählige Symmetrie ist besonders gut in dem kleinen Bild oben rechts in der Abbildung 71 zu erkennen. Die größeren Kontrastmuster treten mit einer Flächendichte von etwa $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ auf. Dagegen sind die Muster mit Abmessungen < 10 nm, deren innere Struktur sich nicht auflösen läßt, mit einer Dichte von etwa $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ verteilt [Kirmse98a]. Bei den kleinen Kontrastfiguren erscheint es schwierig, zwischen den QDs und präparationsbedingten Artefakten zu unterscheiden. Die Untersuchungen an der im letzten Schritt nur chemisch präparierten Probe zeigen aber, daß auch Inseln mit Abmessungen kleiner 10 nm existieren. Um eine Vorstellung über deren Flächendichte zu erhalten, soll von der Artefaktdichte im ZnSe bei vergleichbarer Dicke und ohne eingebaute QDs ausgegangen werden. Man findet eine Flächendichte von etwa 3 bis $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, so daß ein Anteil von etwa 20 % der in Abbildung 71 sichtbaren Kontrastmuster auf QDs zurückgeführt werden kann. Damit erhält man eine Flächendichte der CdSe-QDs von etwa $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

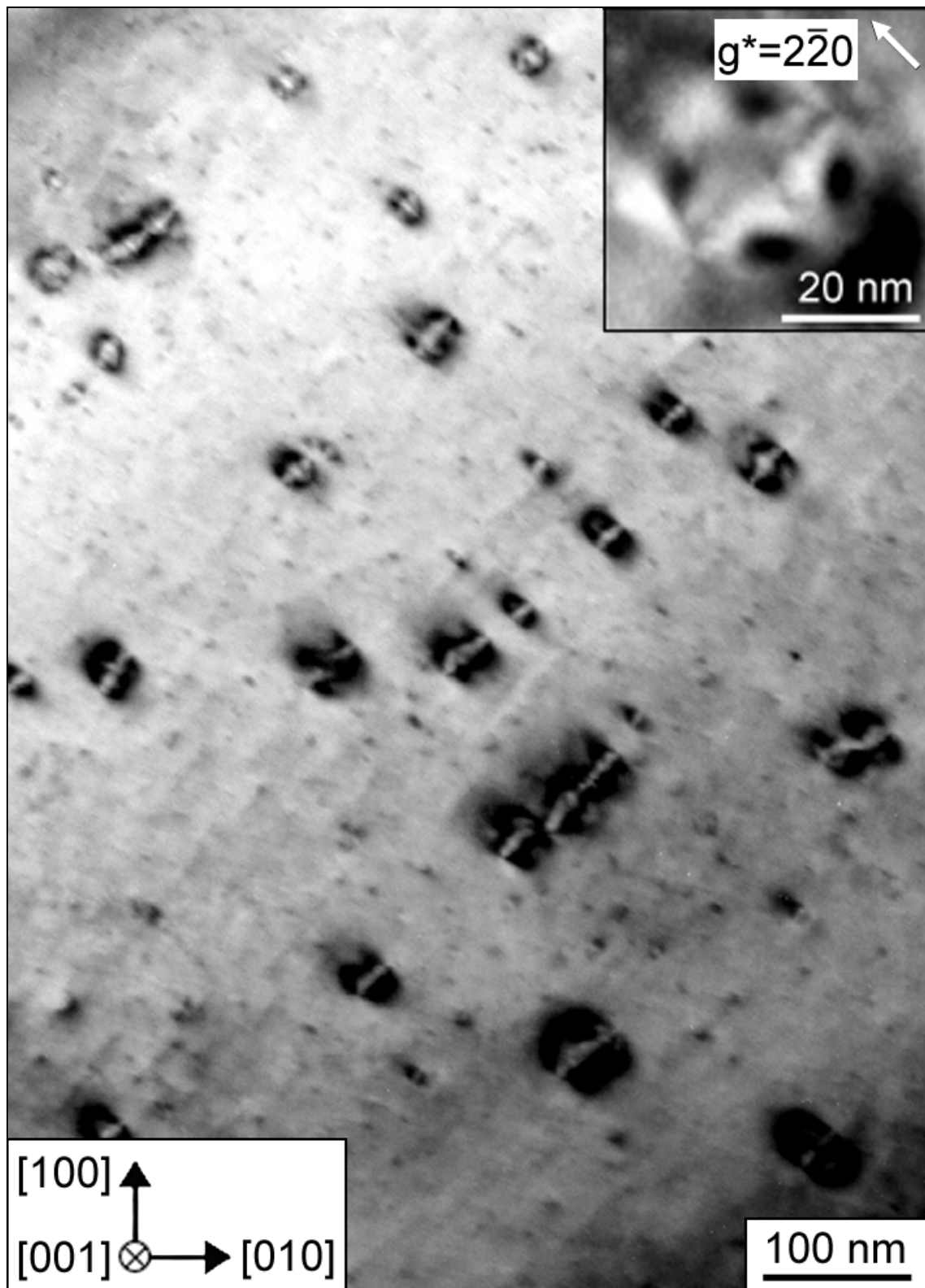


Abbildung 71: TEM-Beugungskontrastaufnahme (Hellfeld) der CdSe-QD-Schicht in planarer Projektion; oben rechts: Detailabbildung einer großen CdSe-Insel

Eine laterale Korrelation der CdSe-QDs ist nicht eindeutig zu beobachten, liegen aber einige der großen Inseln dicht beieinander, so ergeben sich stellenweise Aufreihungen entlang der $\langle 110 \rangle$ - bzw. der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung.

Im Unterschied zur Probe mit der unterkritisch gewachsenen ZnSe-Pufferschicht gibt es bei der 1 μm dicken ZnSe-Schicht keine Versetzungen und Stapelfehler im Bereich der CdSe-QD-Lage. Dies wird verständlich, wenn man die TEM-Hellfeldabbildung des Querschnitts der Probe betrachtet (Abbildung 72). Die CdSe-Schicht zeigt sich als dunkle, durchgehende Linie. Das darunterliegende ZnSe bildet eine ebene Unterlage, so daß die angestrebte Dicke des aufwachsenden CdSe von 3 ML eindeutig mittels RHEED-Oszillationen kontrolliert werden kann. Bei der thermischen Aktivierung wird die in der Schicht gespeicherte Verspannung ausschließlich durch die Umlagerung der obersten der drei CdSe-ML zu Inseln abgebaut.

Die Pfeile in der Abbildung 72 markieren Orte in der CdSe-Schicht, an denen sich QDs befinden. Der projizierte, mittlere Abstand beträgt etwa 100 nm bei einer Probendicke von etwa 100 nm. Damit ist die aus der Abbildung der Planarprobe abgeleitete Flächendichte von $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ bestätigt [Kirmse98a].

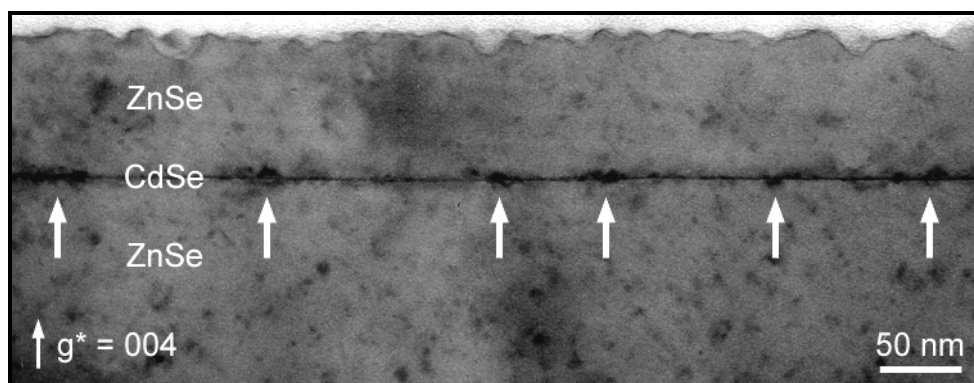


Abbildung 72: TEM-Hellfeldabbildung am Querschnitt der CdSe-QD-Probe mit überkritisch gewachsener ZnSe-Pufferschicht. Die Pfeile weisen auf QDs innerhalb der als dunkler Streifen sichtbaren CdSe-Schicht.

Eine Angabe der Abmessungen der QDs ist auch aus dieser Abbildung nicht direkt möglich, da vorwiegend das Spannungsfeld zur Kontrastentstehung beiträgt. Somit können wieder nur Obergrenzen benannt werden. Die Höhe der CdSe-QDs beträgt $\leq 10 \text{ nm}$ und die durchschnittliche Basisbreite $\leq 30 \text{ nm}$.

Die Rauigkeit der Probenoberfläche korrespondiert nicht mit den Positionen von QDs. Da die RHEED-Untersuchungen an der Deckschicht ein zweidimensionales Wachstumsregime ergaben, müssen diese Unebenheiten bei einem der Präparationsschritte im Anschluß an das Wachstum entstanden sein.

7.4 HRTEM-Untersuchungen an CdSe/ZnSe-Quantenpunkten

Im Mittelpunkt der HRTEM-Untersuchungen an den QDs stehen die Ermittlung deren Größe, Form und Zusammensetzung, wozu die Anwendbarkeit der im Abschnitt 4.3 diskutierten Methoden geprüft werden soll.

Die Abbildung 73 zeigt die HRTEM-Abbildung eines einzelnen QDs in der ZnSe-Matrix.

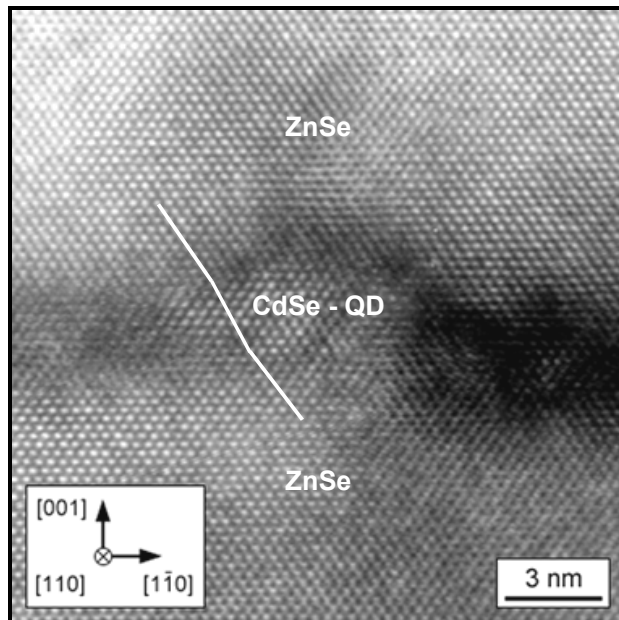


Abbildung 73: HRTEM-Aufnahme eines einzelnen CdSe-QDs

Zusätzlich zur Gitterinformation ist im Bereich der CdSe-Schicht ein dunkler, wolkenartiger Kontrast zu sehen, der von den Verspannungen des Gitters in Durchstrahlungsrichtung herrührt. Das dunkle, horizontale Band wird durch eine Aufwölbung in die [001]-Richtung unterbrochen. Aus der zusätzlich deutlich sichtbaren Verbiegung der (111)-Netzebenen (siehe eingezeichnete weiße Linie) läßt sich schließen, daß sich im zentralen Bereich der Abbildung 73 ein nur wenige Nanometer großer QD vorliegt. Die Verbiegung der Netzebenen zeigt, daß die Insel aus Material besteht, welches eine größere Gitterkonstante als das umgebende ZnSe besitzt. Demzufolge liegt im QD ein großer Anteil CdSe vor.

In der gezeigten HRTEM-Abbildung erscheint die nominal 2 ML dicke CdSe-Schicht etwa 10 ML dick. Diese Abweichung läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß diese Schicht kompressiv verspannt ist. Die Dicke der Probe in Durchstrahlungsrichtung beträgt nach der TEM-Präparation nur wenige Nanometer, somit kann die Verspannung besonders in dieser Richtung abgebaut werden. Das Ergebnis ist eine Zunahme der Probendicke [Rosenauer97]. Diese Relaxation ist nicht nur unmittelbar auf den Bereich der CdSe-Schicht beschränkt, sondern die Probendicke nimmt über einen Streifen von etwa 2 bis 3 nm zu.

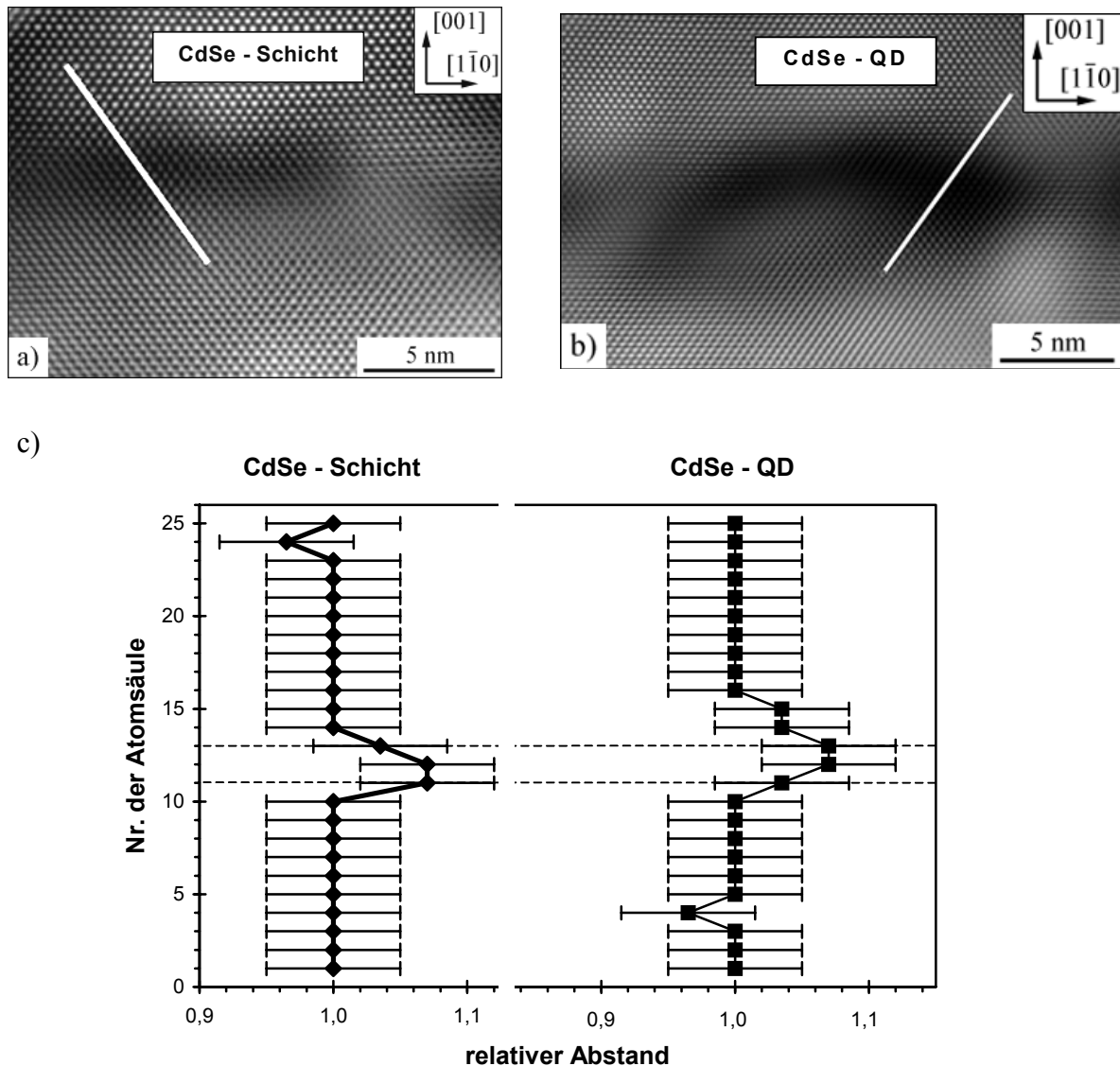


Abbildung 74: Analyse der Gitterdeformation entlang von (111)-Netzebenen in fouriergefilterten HRTEM-Abbildungen, a) CdSe-Schicht, b) CdSe-QD und c) Abstand der Atomsäulen normiert auf ZnSe

Die Anwendung des Programmes DALI zur Analyse der Gitterverzerrungen wurde an mehreren Aufnahmen getestet, jedoch gelang es nicht, alle abgebildeten Hantelschwerpunkte automatisch zu lokalisieren. Beim Übergang vom ZnSe ins CdSe kommt es teilweise zur Kontrastumkehr, so daß die im ZnSe hellen Hantelschwerpunkte im CdSe dunkel erscheinen. Die Auswertung gelingt nur in solchen Bereichen der CdSe-Schicht, wo dieser Effekt möglichst gering ist. Als Alternative sollen die Abstände der Atomhanteln innerhalb einzelner (111)-Netzebenen analysiert werden. Dazu kann man mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms DIGITAL MICROGRAPH die Grauwerte entlang der Netzebenen ausgeben lassen und die Abstände zwischen den Maxima ermitteln, wobei eine hohe Pixeldichte im analysierten Bild förderlich ist.

Im oberen Teil der Abbildung 74 sind die HRTEM-Abbildungen der verbliebenen CdSe-Schicht (a) und die eines CdSe-QDs (b) gezeigt. Für eine leichtere Identifizierung der Positionen der Hantelschwerpunkte wurden die Abbildungen fouriergefiltert. Die weißen Linien markieren die Pfade, entlang welcher die Abstände zwischen den Hantelschwerpunkten analysiert wurden.

Bei der Messung über die CdSe-Schicht ergibt sich für 3 ML eine Gitteraufweitung relativ zum ZnSe (siehe Abbildung 74c). Dieser Wert stimmt nahezu mit der aus röntgenographischen Untersuchungen bekannten Dicke von 2 ML überein [Rabe98b]. Legt man die Linie über den Randbereich eines QDs, so findet man für 5 ML eine Aufweitung des Gitters. Über den zentralen Bereich des QDs kann dabei nicht gemessen werden, da dort am Übergang ZnSe/CdSe die oben erwähnte Kontrastumkehr auftritt. Die Höhe des QDs kann jedoch durch visuelle Beobachtung aus den sichtbaren Verbiegungen der (111)-Netzebenen auf etwa 8-10 ML abgeschätzt werden, was einer Höhe von etwa 2-2,5 nm entspricht [Kirmse98a].

Die bei dieser Analyse berücksichtigte Gitterdeformation ist eine Folge des um den QD befindlichen Spannungsfeldes und korrespondiert nur indirekt mit einer chemischen Zusammensetzung und damit der absoluten Größe des QDs. Jedoch zeigt auch diese Untersuchung, daß sich in der Probe kleine Inseln befinden, die eine vom ZnSe verschiedene Gitterkonstante besitzen und deren Abmessungen sich in der Größenordnung des Exziton-Bohr-Radius bewegen. Diese Objekte können somit wirklich als Quantenpunkte angesprochen werden.

7.5 EDXS-Untersuchungen

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) soll angewendet werden, um die unterschiedliche Dicke des CdSe im Bereich der Benetzungsschicht und im QD-Bereich nachzuweisen. Im Schichtpaket ZnSe/CdSe/ZnSe eignen sich dafür die Elemente Cd oder Zn. Im folgenden sollen nur die Ergebnisse diskutiert werden, die unter Verwendung der Cd- L_{α} -Linie erhalten wurden, die Ergebnisse für das Zn verlaufen entsprechend komplementär. Die Ermittlung der Ortsabhängigkeit des Cd-Anteils erfolgte durch digitale Linienscans, die senkrecht über die Schicht und über die QDs gelegt wurden.

Die im Abschnitt 7.4 angegebenen Dicken von weniger als 1 nm für die CdSe-Schicht und von etwa 2,5 nm für einen QD liegen unterhalb der lateralen Auflösungsgrenze der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Insbesondere muß der Durchmesser des Elektronenstrahls auf den kleinsten erreichbaren Wert reduziert sein, um trotz der geringen Ausdehnung der

interessierenden Merkmale Aussagen über die Elementverteilung zu erhalten. Zusätzlich darf während des gesamten Linienscans keine Probendrift auftreten, um eine eindeutige lokale Zuordnung der Meßpunkte zu gewährleisten und ein artifizielle Verschmierung des Konzentrationsprofil zu verhindern, was durch Meßzeiten von nur 30 s pro Punkt gesichert wurde. Damit verschlechtert sich jedoch das Verhältnis zwischen Signal und Rauschen, so daß die Meßwerte einen großen Meßfehler besitzen. Die Wahl der Versuchsbedingungen stellt somit einen Kompromiß zwischen einer möglichst hohen lateralen Auflösung und der notwendigen statistischen Sicherheit dar.

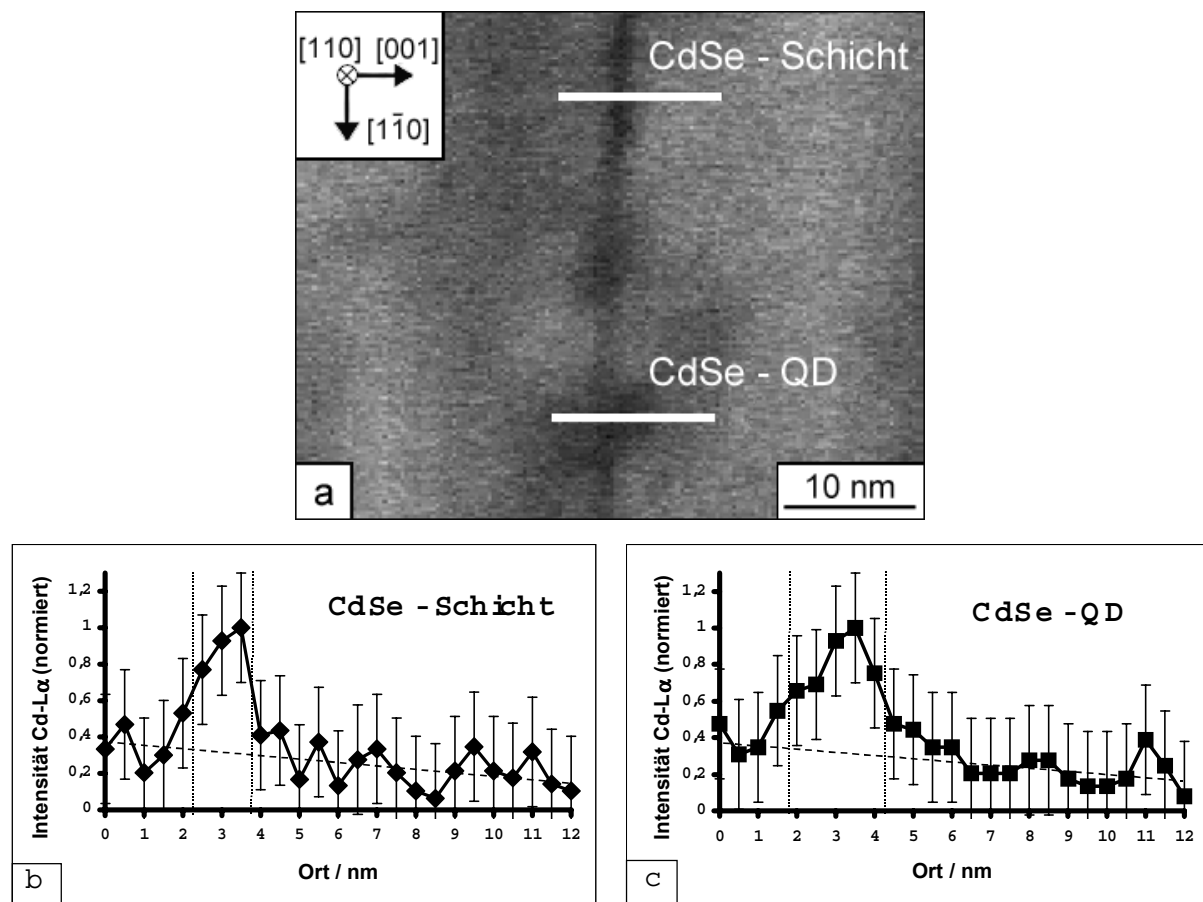


Abbildung 75: EDXS-Untersuchung der CdSe-QD-Schicht, a) STEM-Hellfeldabbildung, normierte Cd-L α -Intensitätsverteilungen b) senkrecht über die CdSe-Schicht und c) über den CdSe-QD

Die Abbildung 75a zeigt eine STEM-Hellfeldabbildung der untersuchten Probenstelle. Der vertikal verlaufende dunkle Streifen markiert die Lage der CdSe-Schicht. Die Verdickungen des Streifens deuten auf zwei CdSe-QDs hin. Die weißen Linien markieren die Länge und den Verlauf zweier digitaler EDXS-Linienscans, welche unter Verwendung einer Elektronensonde von 0,5 nm im Durchmesser registriert wurden. Der Abstand der 25 Meßpunkte untereinander beträgt 0,5 nm [Neumann98].

In der Abbildung 75b sind die Ergebnisse des Linienscans senkrecht über die CdSe-Benetzungsschicht gezeigt. Die auf den Wert 1 normierte Intensität der Cd- L_{α} -Linie liegt bei 3 Meßpunkten eindeutig über dem Untergrund, der durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Die gleichmäßige Änderung des Untergrundes deutet auf eine keilförmige Probe hin. Das erhöhte Cd-Signal wird über ein Ortsintervall von etwa 1,5 nm nachgewiesen, der durch die gepunkteten Linien begrenzt ist. Aus der Verschmierung der nominal 0,5 nm dicken CdSe-Schicht auf 1,5 nm läßt auf ein laterales Auflösungsvermögen von etwa 1 nm schließen.

Die Abbildung 75c zeigt die über den CdSe-QD hinweg gemessene, normierte Cd- L_{α} -Intensität. In einem Ortsintervall von 2,5 nm liegt hier der Meßwert eindeutig über dem Untergrund. Unter Berücksichtigung des lateralen Auflösungsvermögens von 1 nm ergibt sich für die Höhe der Insel ein Wert von etwa 1,5 nm.

Wie in der Abbildung 76 illustriert, ist bei genügend hoher Auflösung der Meßmethode und bei entsprechender Lage des QDs eine Asymmetrie im Intensitäts- und respektive im Konzentrationsprofil zu erwarten. Auf der Seite der Basisfläche des als abgeschnittenen Pyramide angenommenen QDs ist der Anteil des Inselmaterials am durchstrahlten Volumen am höchsten, so daß das entstehende Röntgensignal am intensivsten sein muß. Zur Oberseite der Insel hin nimmt der Anteil des Inselmaterials am durchstrahlten Volumen ab und dementsprechend sinkt die Intensität im Vergleich zum Signal des Volumenmaterials. In dem experimentell erhaltenen Intensitätsprofil (Abbildung 75c) ist diese Asymmetrie wegen der geringen statistischen Sicherheit nicht zu erkennen.

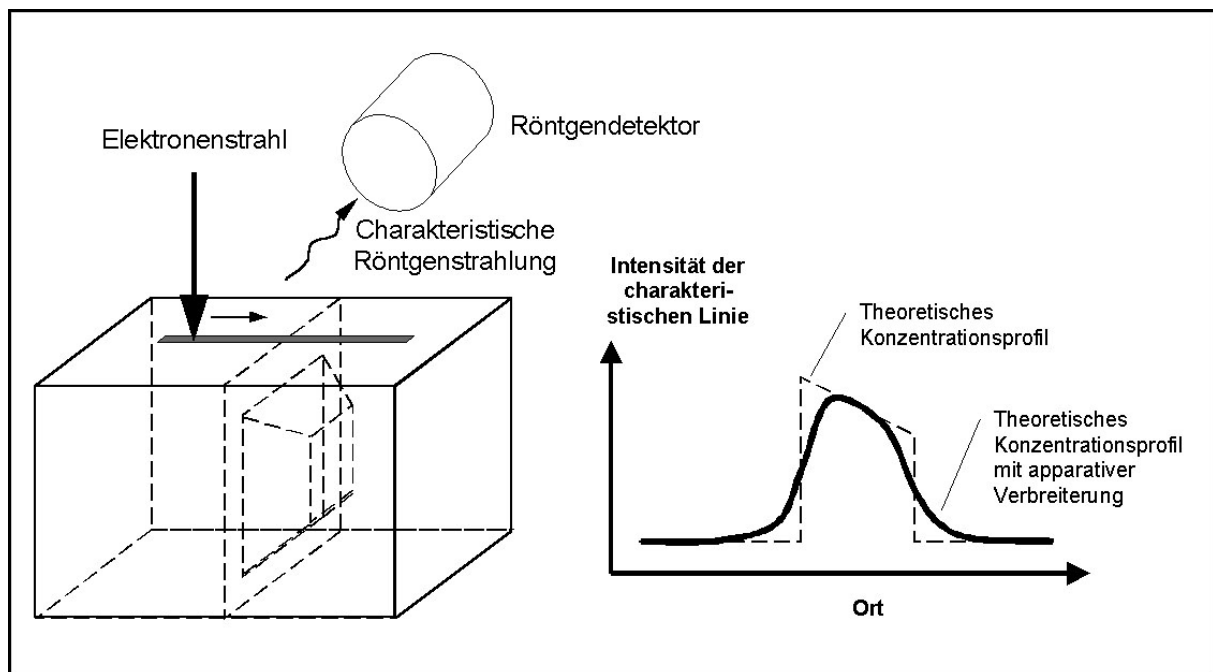


Abbildung 76: Theoretische Betrachtung zur Abhängigkeit des Intensität des EDXS-Signals von der Lage des QDs und dessen Anteil am durchstrahlten Volumen

Die mit EDXS erhaltenen Ergebnisse stellen einen vom Spannungsfeld der QDs unabhängigen Nachweis der Existenz der CdSe-QDs dar. Die hinreichend gute Übereinstimmung der gefundenen Abmessungen mit den Ergebnissen aus Interferenzexperimenten mit Röntgenstrahlen ([Rabe98b]) und den Auswertungen der HRTEM-Abbildungen zeigt, daß es mit hochauflösender EDXS möglich ist, die QDs in TEM-Querschnittsproben nachzuweisen.

7.6 TEM-Beugungskontrastsimulationen

Die Beugungskontrastabbildungen von planaren Proben (vgl. Abschnitt 7.3) zeigen Kontrastmerkmale, die von einzelnen QDs herrühren. Das Aussehen der jeweiligen Kontrastfigur wird durch das Spannungsfeld des QDs bestimmt. In diesem Abschnitt sollen diese Kontrastmuster mit entsprechenden Beugungskontrastsimulationen verglichen werden. Dabei soll insbesondere geprüft werden, ob eine Schlußfolgerung vom Aussehen des Kontrastmusters auf die Form der CdSe-QDs möglich ist.

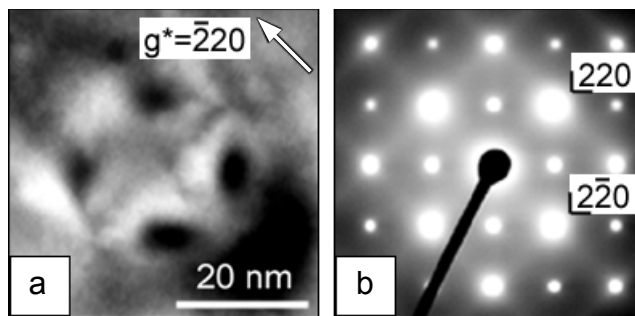


Abbildung 77: Ergebnisse der Untersuchungen an Planarproben, a) TEM-Hellfeldabbildung eines QDs, b) Feinbereichsbeugungsbild

Die wesentlichen Informationen, welche die bisher diskutierten Ergebnisse zur Form der QDs lieferten, sind in der Abbildung 77 zusammengefaßt. Die Beugungskontrasthellfeldaufnahme (siehe Abbildung 77a) zeigt das Kontrastmuster einer etwa 25 nm großen Insel. Das Muster weist eine innere Struktur auf. Der zentrale helle Bereich kann als ein vierzähliger Stern mit Strahlen in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen angesehen werden. Geht man von einer pyramidalen Form der Insel aus, so lassen sich die Strahlen des Sterns den Diagonalen der Basisfläche der Pyramide zuordnen. Die Basiskanten der Pyramide liegen somit parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen [Kirmse98b].

Im Feinbereichsbeugungsbild (siehe Abbildung 77b) sind Verbindungslinien parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zu sehen, die ein Hinweis auf Reflexaufweitungen in diese Richtungen sein können. Somit kann geschlossen werden, daß die kleinsten Abmessungen der Basisflächen der QDs, also deren Kanten, parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen zum Beugungskontrast sollen beide Möglichkeiten überprüft werden.

Die Simulation wurden mit Hilfe des von Stadelmann entwickelten Programmpaketes EMS durchgeführt [Stadelmann]. Das Programm setzt eine Superzelle voraus, in der die strukturelle Information enthalten ist. Es soll von zwei ZnSe-Superzellen ausgegangen werden, wobei die Kanten der ersten parallel $\langle 110 \rangle$ und die der zweiten parallel $\langle 100 \rangle$ ausgerichtet sind. Die Superzellen bestehen jeweils aus 17576 Atomen. Diese Größe stellt einen Kompromiß zwischen den mit zunehmender Größe der Zelle erhöhten Anforderungen an die Rechenleistung und einer möglichst guten Annäherung an die tatsächlichen Abmessungen des zu simulierenden Objektes dar.

Die Abmessungen der $\langle 100 \rangle$ -Superzellen betragen $7,31 \times 7,31 \times 7,31$ nm. Die $\langle 110 \rangle$ -Superzelle wurde durch eine Achsentransformation erzeugt, wobei die Achsen x_1' , x_2' , x_3' durch die Operation:

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (61)$$

aus den Achsen x_1 , x_2 , x_3 der $\langle 100 \rangle$ -Superzelle erhalten wurden.

Zur Integration der Pyramiden werden stellenweise die Zn- durch Cd-Atome so ersetzt, daß eine vollständige oder eine abgeschnittene Pyramide entsteht, deren Basiskanten etwa 5 nm lang sind und parallel zu den äußeren Kanten der Superzelle liegen. Die zum Vergleich herangezogene Beugungskontrastabbildung stammt zwar vermutlich von einer größeren Insel. Es wird jedoch vorausgesetzt, daß sich die Kontrastfiguren unterschiedlich großer Inseln in der Simulation nicht unterscheiden. Der Verlust der inneren Struktur der kleinen Kontrastmuster in der Abbildung läßt sich mit dem zu geringen Auflösungsvermögen im Beugungskontrastmodus erklären. Exemplarisch sind in Abbildung 78 und Abbildung 79 die Superzellen mit den abgeschnittenen Pyramiden gezeigt [Kirmse99]. Die 2 ML dicke CdSe-Benetzungsschicht wurde nicht mit berücksichtigt, da sie für die planare Betrachtung eine untergeordnete Rolle spielen sollte. Für Simulationen des Beugungskontrastes am Querschnitt muß diese Schicht dagegen berücksichtigt werden.

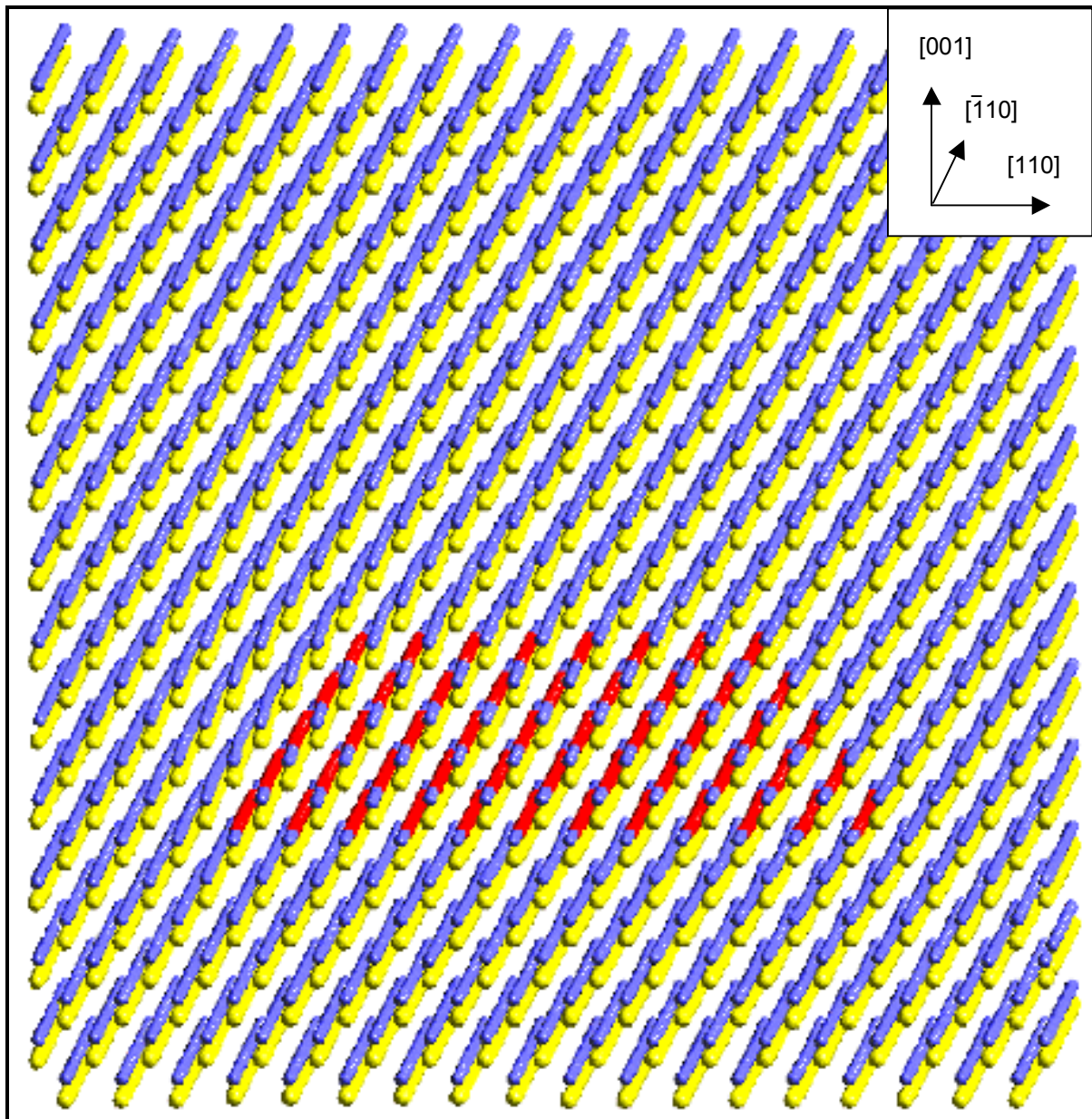


Abbildung 78: Relaxierte Superzelle mit einbeschriebener, abgeschnittener CdSe-Pyramide mit den Basis-
kanten parallel $\langle 110 \rangle$ und $\{111\}$ -Seitenflächen (gelb: Se, blau: Zn und rot: Cd)

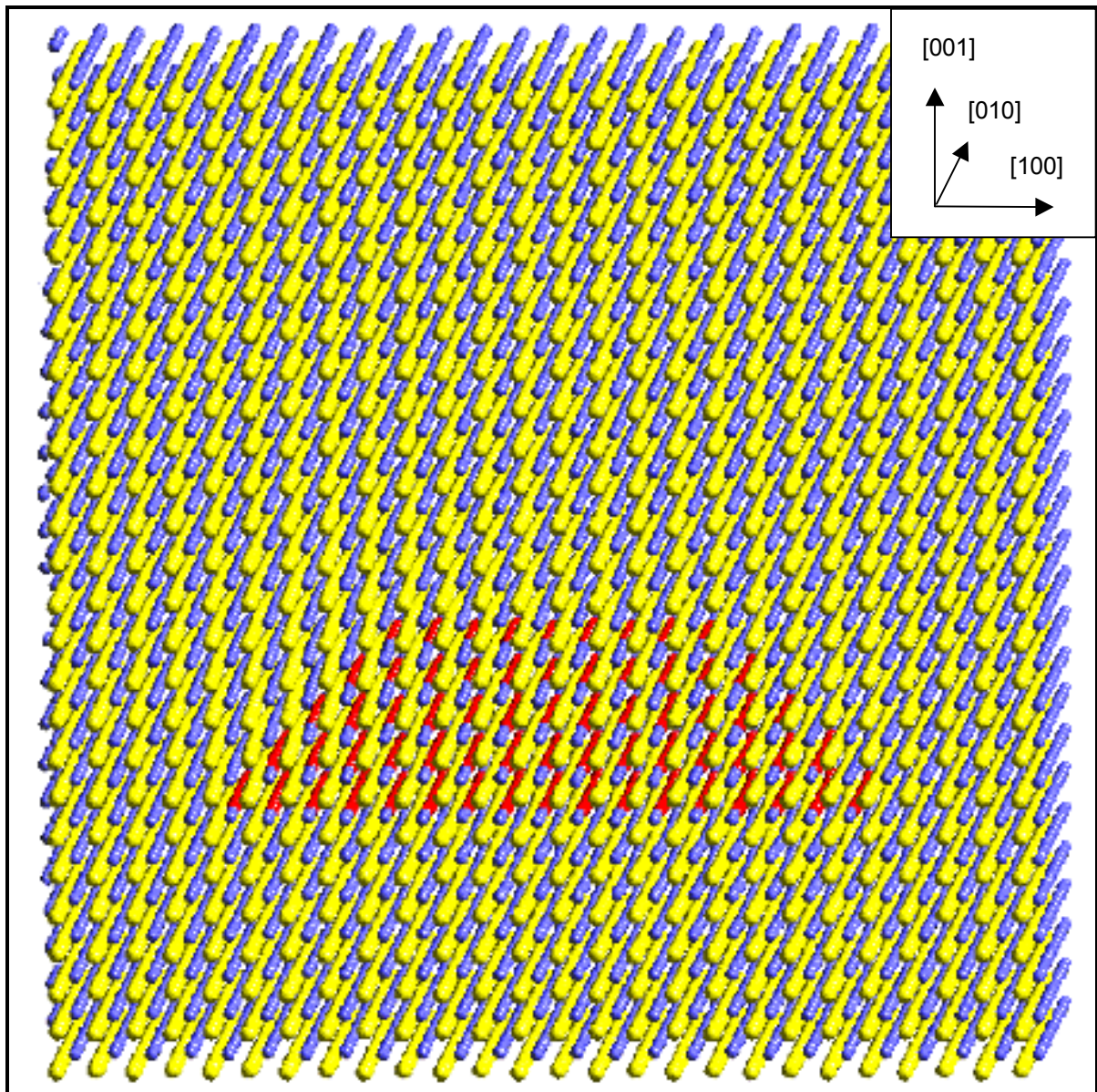


Abbildung 79: Relaxierte Superzelle mit abgeschnittener CdSe-Pyramide ($\langle 100 \rangle$ -Basiskanten und $\{110\}$ -Seitenflächen)

Der Einbau von Cd anstelle von Zn muß wegen der größeren Gitterkonstante des CdSe zu Veränderungen der Positionen der Atome führen. Die Relaxation des Gitters wird mit Hilfe von molekulardynamischen Rechnungen durchgeführt. Die Molekulardynamik ermöglicht die Beschreibung zeitabhängiger Prozesse auf atomarer Skala, wie das Kristallwachstum oder die Relaxation von Grenzflächen. Im Rahmen der Berechnungen müssen die Bewegungsgleichungen für das ganze Ensemble von Atomen gelöst werden. Dabei müssen neben den Randbedingungen des Systems vor allem die interatomaren Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die durch entsprechende Potentiale zu beschreiben sind.

Eine umfassende Arbeit zum Vergleich zwischen unterschiedlich vorgeschlagenen Potentialen für Si veröffentlichten Balamane et al. ([Balamane]). Die Autoren diskutieren die Anwendbarkeit der Potentiale zur Beschreibung von Clustern, Punktdefekten, elastischen Konstanten, Polytypen, Phasenumwandlungen, inneren Grenzflächen und von freien Oberflächen. Alle in dieser Arbeit betrachteten Potentiale ([Pearson], [Stillinger], [Biswas], [Tersoff88a] und [Tersoff88b] sowie Dodson [Dodson]) können bestimmte Eigenschaften besonders gut wiedergeben. Sie besitzen andererseits aber auch Schwachpunkte. Balamane et al. stellen fest, daß bei der Beschreibung von elastischen Deformationszuständen und epitaktischen Wachstumsvorgängen die SW-Potentiale die genauesten Ergebnisse liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden deswegen für die Relaxation der Superzellen mittels Molekulardynamik diese Potentiale verwendet, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

Die Gesamtenergie einer Anordnung von N Teilchen bzw. Atomen ist gegeben durch:

$$E(1,...,N) = \sum_i v_1(i) + \sum_{i,j} v_2(i,j) + \sum_{i,j,k} v_3(i,j,k) + .. + v_N(1,...,N) \quad (62)$$

Das Potential v_1 beruht im wesentlichen auf inneren Kräften, die im vorliegenden Fall nicht berücksichtigt werden müssen [Stillinger]. Das nur vom Radius r abhängige Potential v_2 beschreibt die Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen:

$$v_2(r_{ij}) = \varepsilon \cdot f_2\left(r_{ij} / r_0\right) \quad (63)$$

Die Parameter ε und r_0 dienen zur Skalierung des Potentials. Die Funktion

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp[\gamma_2(r-a)^{-1}], & \text{für } r < a \\ 0, & \text{für } r \geq a \end{cases} \quad (64)$$

schneidet das Potential am Radius $r = a$ ab, ohne in den Ableitungen Unstetigkeiten zu erzeugen. A, B, p, q und γ_2 sind weitere Skalierungsparameter für v_2 .

Das Dreikörperpotential v_3 ist sowohl eine Funktion des Radius als auch des Bindungswinkels θ zwischen drei Atomen:

$$v_3(r_{ij}) = \varepsilon \cdot f_3(r_{ij}/r_0, r_{jk}/r_0, r_{ki}/r_0) \quad (65)$$

Die Winkelabhängigkeit wird in der Abschnittsfunktion:

$$f_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (66)$$

durch die Funktion h beschrieben:

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp[\gamma_3(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma_3(r_{ik} - a)^{-1}] \cdot \left[\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2, & \text{für } r < a \\ 0, & \text{für } r \geq a \end{cases} \quad (67)$$

Die Größe θ_{jik} bezeichnet den Winkel zwischen den zwei Vektoren \vec{r}_j und \vec{r}_k , die vom Atom i ausgehen. Die Funktion h schneidet analog zur Gleichung (64) das Potential beim Radius a ab. Die Faktoren λ und γ_3 sind Skalierungsparameter.

Die Potentiale wurden von Stillinger und Weber für das in der Diamant-Struktur kristallisierende Si aufgestellt, jedoch ist auch in der Zinkblende-Struktur jedes einzelne Atom tetraedrisch koordiniert, so daß die Winkelabhängigkeit übernommen werden kann [Stillinger]. Für den idealen Tetraederwinkel θ_T von $109,5^\circ$ wird $\cos(\theta_{jik}) = -1/3$ so daß in diesem Fall der geometrische Anteil in Gleichung (67) verschwindet. Das Dreikörperpotential trägt also speziell dann zur Gesamtenergie bei, wenn eine Deformation der Tetraeder vorliegt. Durch eine geeignete Skalierung der Parameter müssen die Potentiale an das Materialsystem CdSe/ZnSe angepaßt werden. Als Anhaltspunkt dienen die Untersuchungen von Wang et al., die Berechnungen für CdTe durchführten [Wang89]. Unverändert übernommen wurden davon die Parameter $p = 4$, $q = 0$, $\lambda = 21,0$, $a = 1,8$, $\gamma_3 = 1,2$ und $\cos \theta = -1/3$. Entsprechend der Gitterkonstanten und der Schmelzpunkte der Verbindungen wurden die weiteren Parameter festgelegt, die in der Tabelle 10 zusammengefaßt sind [Scheerschmidt00].

Tabelle 10: Parametrisierung des Stillinger-Weber-Potentials für das Materialsystem (Cd,Zn)(Te,Se)

	R_0 (Å)	ϵ (eV)	A	B	γ_2
ZnSe	2,455	2,19	6,736385	0,32509	1,2351
ZnTe	2,641	1,955	8,607706	0,35070	1,3777
CdSe	2,620	1,955	6,637040	0,31986	1,2049

Die Wechselwirkungen Cd-Cd, Se-Se, Cd-Se sowie Zn-Zn und Zn-Se können somit beschrieben werden. Eine Cd-Zn-Interdiffusion soll jedoch bei der Relaxation ausgeschlossen werden, was durch die Kontrolle der Pyramidenform gewährleistet wird. Eine Relaxation über das Volumen der Superzelle hinaus, wird durch die Randbedingung unveränderlicher Begrenzungsflächen der Superzelle verhindert.

Die Relaxation der Superzelle erfolgt in einem ersten Schritt unter Verwendung des Programmpakets CERIUS ([Cerius]). Dabei werden weniger komplexe Potentiale genutzt, mit denen die Anpassung der Parameter für das Stillinger-Weber-Potential gelingt. In einem zweiten Schritt wird ein nichtkommerzielles Programm zur molekulardynamischen Simulation genutzt [Scheerschmidt]. Im Verlauf des Programms wird die Superzelle zunächst für einen Zeitraum von 10^5 Zeiteinheiten (250 ps) auf einer Temperatur von 0 K gehalten. Anschließend erfolgt eine langsame Erhöhung der Temperatur bis 600 K in Schritten von 0,006 K pro 0,25 fs, so daß das System immer nahe am thermodynamischen Gleichgewicht verbleibt. Die Gesamtenergie der Superzelle nähert sich dabei einem globalen Minimum an, in dem keine weiteren Umordnungsvorgänge stattfinden und die elastische Relaxation abgeschlossen ist. Ein Indiz für die erfolgte Relaxation ist die in Abbildung 78 deutlich sichtbare Krümmung der Atomreihen an den Seitenflächen der Pyramide.

Für die relaxierte atomare Struktur des Quantenpunktes und die ihn umgebende Matrix wird mittels des EMS-Programmes [Stadelmann] der Wechselwirkungsprozeß zwischen Elektronenstrahl und Probe simuliert. Die Berechnung gliedert sich in zwei Teilschritte. Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung der Objektwellenaustrittsfunktion, deren Bedeutung im Abschnitt 4.1.3 näher ausgeführt ist. Zur Berechnung dieser Funktion werden die großen Superzellen in Durchstrahlungsrichtung in 52 Schichten zerlegt, in denen jeweils nur eine Lage Zn, Zn/Cd oder Se enthalten ist. Die Intensitäten der ungebeugten und der gebeugten Strahlen in der Austrittsebene der Probe erhält man schließlich durch den Blochwellenalgorithmus. Für die Simulation unterschiedlicher Probendicken ist die Superzelle in der Durchstrahlungsrichtung mit ZnSe von 7,4 auf 10,2 bzw. 13,6 nm mit ZnSe-

Matrix erweitert. Zur Untersuchung der Auswirkung der Lage der Pyramide in der Probe auf die Kontrastbildung ist die CdSe-Pyramide in der 13,6 nm hohen Superzelle einmal in der Nähe der Eintrittsebene des Elektronenstrahls in die Probe und im anderen Fall in der Nähe der Austrittsebene angeordnet (siehe Abbildung 80).

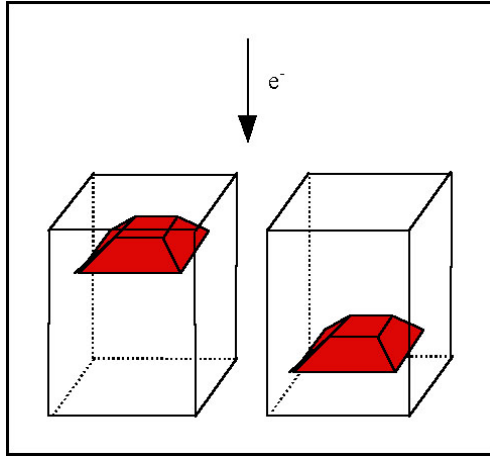


Abbildung 80: Positionen der CdSe-Pyramide in der 13,6 nm hohen ZnSe-Superzelle

Der zweite Teilschritt der Beugungskontrastberechnungen bezieht die Übertragungseigenschaften des optischen Systems in die Simulation ein. Die Objektaustrittswellenfunktion wird dabei mit der Kontrastübertragungsfunktion gefaltet. Bis zur Bildebene gelangt im Beugungskontrastmodus nur die Information, die in einem einzigen Reflex enthalten ist. Im hier gewählten Fall der Simulation der Hellfeldabbildung handelt es sich um den ungebeugten Strahl. Die anderen Strahlen werden durch die Wahl eines entsprechend kleinen Blendendurchmessers, bzw. durch die Eingabe eines großen reziproken Radius von $\beta = 2 \text{ nm}^{-1}$ ausgeschlossen. Der verwendete Defokus von $\Delta = 5 \text{ nm}$ liegt zwischen dem Gaußschen Fokus und dem Scherzerfokus, wobei sich die Wahl des Fokus über einen großen Bereich nicht kritisch auf die Kontrastbildung auswirkt. Die Parameter der CTF wurden entsprechend den gegebenen experimentellen Bedingungen des TEM HITACHI H-8110 festgelegt:

Beschleunigungsspannung	E_0	=	200 kV,
sphärische Aberration	C_S	=	1 mm,
Defokusschwankung	δ	=	8 nm,
Strahlkonvergenz	α	=	0,5 mrad (Angabe des halben Winkels).

In der Abbildung 81 sind die simulierten Beugungskontrastmuster der parallel $\langle 110 \rangle$ ausgerichteten CdSe-Insel dargestellt. Die Kontrastfigur verändert sich mit zunehmender Dicke. Sie erfährt bei der Probendicke von 7,4 nm eine Invertierung und zeigt bei 13,6 nm einen hellen vierzähligen Stern. Die Kontrastfiguren der vollständigen und der abgeschnittenen Pyramide unterscheiden sich deutlich. Der Unterschied der Kontrastbildung für die nahe der Eintritts-

ebene (jeweils unten links) und nahe der Austrittsebene (unten rechts) liegenden Pyramiden besteht vor allem in der Kontraststärke. Liegt die Pyramide nahe der Eintrittsebene, so ist der Kontrast schwächer als bei der nahe der Austrittsebene liegenden Pyramide, was durch die größere Dicke der anschließend noch mit den Elektronen wechselwirkenden ZnSe-Matrix bedingt ist. Dabei tritt eine Verwaschung der Information vom Spannungsfeld der CdSe-Insel auf. Eindeutig läßt sich feststellen, daß der vierzählige Stern im Vergleich zur Hellfeldaufnahme (siehe Abbildung 77a) um 45° gedreht ist.

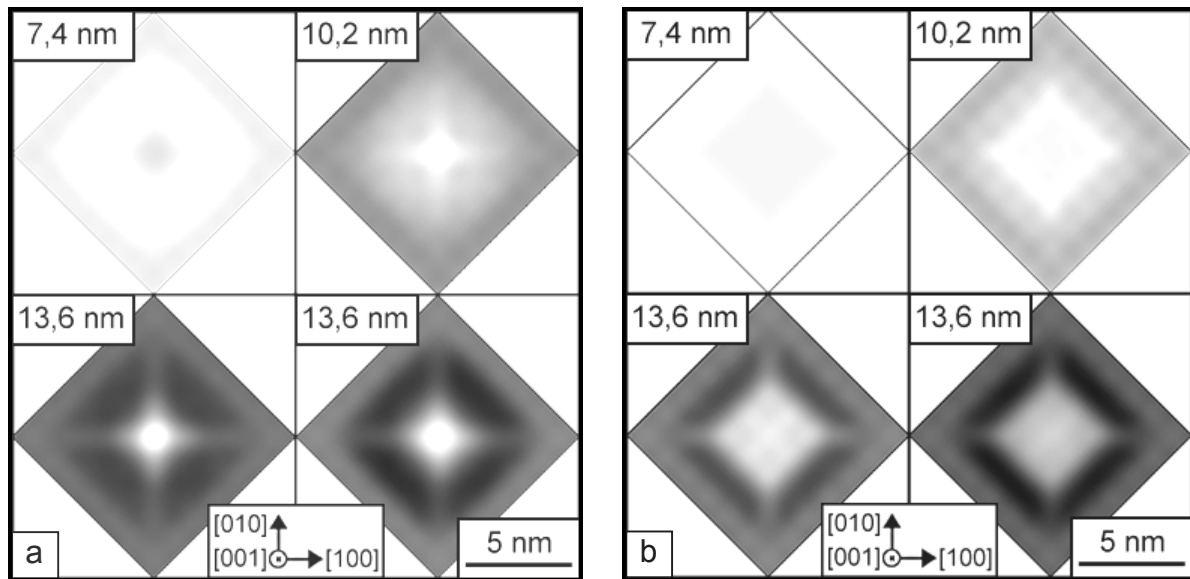


Abbildung 81: Beugungskontrastsimulationen der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Pyramide für unterschiedliche Probendicken, a) vollständige und b) abgeschnittene Pyramide

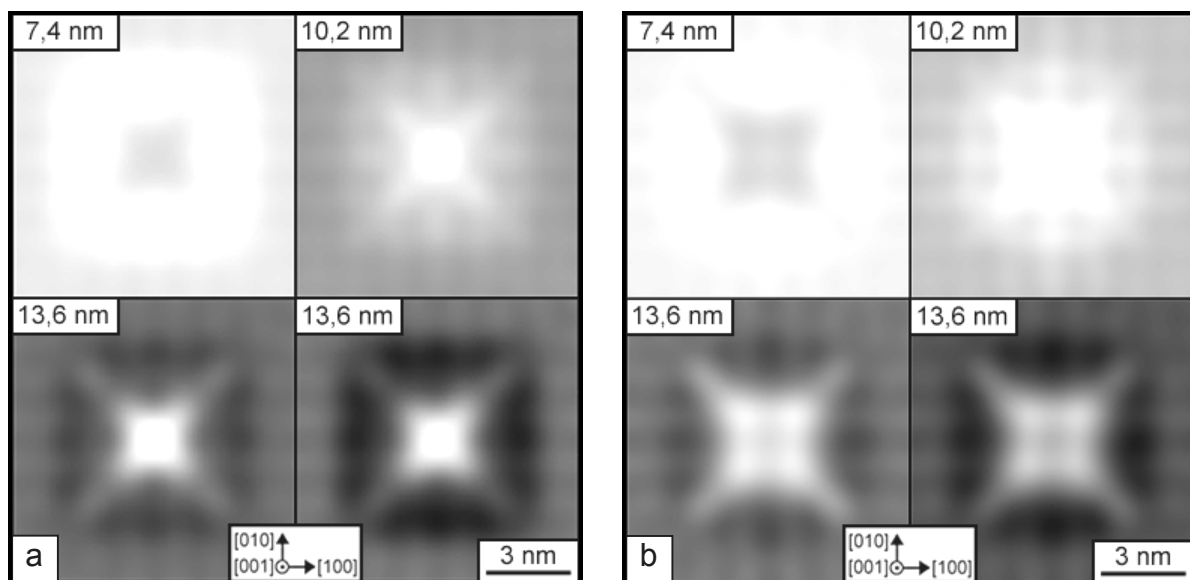


Abbildung 82: Beugungskontrastsimulationen der $\langle 100 \rangle$ -orientierten Pyramide für unterschiedliche Probendicken, a) vollständige und b) abgeschnittene Pyramide

Dagegen erkennt man in den Dickenserien der Abbildung 82 eine zum experimentellen Befund identische Ausrichtung des Sterns. Seine Strahlen zeigen in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Dabei stimmt das Größenverhältnis zwischen der gesamten Figur und dem zentralen, hellen Bereich für die abgeschnittene Pyramide am besten mit dem in der Abbildung sichtbaren Muster überein.

Aus den Beugungskontrastsimulationen ist ersichtlich, daß die Lage und die Ausrichtung der QDs in der Probe einen entscheidenden Einfluß auf das Kontrastmuster besitzen. Die in den Proben vorliegenden CdSe-QDs weisen eine vierzählige Symmetrie auf. Die Annahme einer pyramidalen Form mit abgeschnittener Spitze und Basiskanten parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen liefert eine gute Übereinstimmung der simulierten Muster mit dem Experiment. Die Seitenflächen der Pyramide werden durch $\{101\}$ -Facetten gebildet [Kirmse99].

Die mit Hilfe dieser Untersuchungen ermittelte Ausrichtung der CdSe-QDs unterscheidet sich von der Orientierung von InAs-QDs auf GaAs(001), die von Ruvimov und Scheerschmidt gefunden wurden [Ruvimov]. Bei den QDs von III-V-Verbindungen sind die Basiskanten parallel $\langle 110 \rangle$ ausgerichtet und $\{111\}$ -Seitenflächen ausgebildet. Dieser Gegensatz läßt sich auf die ungleichen ionogenen Bindungsanteile in (In,Ga)As (gering) gegenüber (Zn,Cd)Se (hoch) zurückführen.

Die Bildung der QDs erfolgt auf der Oberfläche der Probe in der MBE-Wachstumschamber. Damit sind die Facetten der Inseln frei liegend und können mit den Flächen am Massivkristall verglichen werden. Die $\{111\}$ -Flächen von Kristallen mit Zinkblende-Struktur sind polare Flächen, die nur mit der einen oder der anderen Atomsorte belegt sind. Bei einem geringen ionogenen und überwiegend atomaren Bindungsanteil sind diese Flächen annähernd neutral und damit ähnlich stabil, wie die tatsächlich neutralen $\{101\}$ -Flächen. Pehlke et al. finden mit Hilfe von Simulationsrechnungen zur Minimierung der Oberflächenenergie von InAs-Inseln auf GaAs sowohl $\{111\}$ - als auch $\{101\}$ -Facetten ausgebildet [Pehlke]. Der höhere ionogene Bindungsanteil in II-VI-Verbindungen gegenüber III-V-Halbleitern bewirkt dagegen, daß die $\{111\}$ -Flächen stärker polaren Charakter aufweisen. Die (111) - und die $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Fläche stellen bei einer Belegung mit Se negative Ladungsschwerpunkte dar, während die $(\bar{1}11)$ - und die $(1\bar{1}1)$ -Fläche bei einer Belegung mit Cd positive Ladungsschwerpunkte ausbilden. Die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß diese Flächen nicht oder nur untergeordnet ausgebildet sind und bei den gewählten Wachstumsbedingungen gegenüber den neutralen $\{101\}$ -Facetten eine größere Oberflächenenergie besitzen.

Die von Martrou et al. mittels Atomkraftmikroskopie nachgewiesene bevorzugte Generierung von Stufenkanten parallel $\langle 100 \rangle$ auf gering gegenüber der $[001]$ -Richtung gekippten CdTe-Oberflächen belegt zusätzlich die hohe Wahrscheinlichkeit, daß die Basiskanten der CdSe-Pyramiden parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen angeordnet sind [Martrou].

7.7 Analyse der Gitterverzerrung an CdSe-Quantenpunkten

Die Gitterfehlpassung zwischen ZnSe und dem epitaktisch aufwachsenden CdSe ist die Ursache für eine Verspannung des Gitters. Der Abbau dieser Verspannung erfolgt durch die Bildung von CdSe-Inseln mit einer Größe von wenigen Nanometern, den CdSe-QDs. Die im Bereich der QDs vorhandenen Spannungsfelder dominieren den TEM-Beugungskontrast, der für Gitterdeformationen sensitiv ist. Im folgenden Abschnitt werden unter Verwendung der Methode der finiten Elemente (*finite element method* - FEM) durchgeführte Rechnungen zu diesen Spannungsfeldern sowie zur Deformation einzelner Netzebenenscharen im Bereich der QDs erörtert und mit entsprechenden, experimentell erhaltenen Beugungskontrastmustern verglichen.

Die Anwendung der FEM auf die Untersuchung von Inselstrukturen zielt insbesondere auf die umgebenden Spannungsfelder. Christiansen et al. analysierten auf diese Weise nicht abgedeckte $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ -Inselstrukturen auf Si mit einer Gitterfehlpassung von 3,6 % ([Christiansen94] und [Christiansen95]). Die etwa 70 nm breiten und 40 nm hohen Inseln besaßen $\{111\}$ -Facetten und eine (001)-Deckfläche. Die Autoren wiesen Gitterdeformationen im Substrat unterhalb der Inseln bis in eine Tiefe nach, die mit 150 nm etwa dem 4-fachen der Inselhöhe entspricht. Diese Ergebnisse konnten durch orts aufgelöste konvergente Beugungsexperimente bestätigt werden.

Tillmann et al. bestimmten durch FEM-Rechnungen die Verspannungen in frei stehenden $\text{In}_{0,64}\text{Ga}_{0,36}\text{As}/\text{GaAs}$ -QDs (Gitterfehlpassung: 4,12 %) [Tillmann]. In dieser Arbeit wurde speziell die Relaxation dünner TEM-Proben vornehmlich parallel zum Elektronenstrahl infolge der Verspannung im Inselbereich berücksichtigt. Auf diese Weise konnten die simulierten Deformationen des Gitters mit den Werten verglichen werden, die auf der Basis von HRTEM-Aufnahmen ermittelt wurden. Rosenauer et al. führten diese Untersuchungen weiter, indem sie die Gitterdeformationen für unterschiedliche Zusammensetzungen der $(\text{In,Ga})\text{As}$ -Insel simulierten [Rosenauer97]. Durch den Vergleich mit den aus HRTEM-Abbildungen ermittelten Deformationsfeldern gelang es, die chemische Zusammensetzung der QDs zu bestimmen.

Für die Simulation der räumlichen Verteilung der Verzerrungszustände von QDs mittels FEM stehen spezielle Computerprogramme zur Verfügung. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden mit dem Programm MARC MENTAT durchgeführt [Marc]. In Vorbereitung der Simulationen müssen im wesentlichen vier Punkte abgearbeitet werden:

- Konstruktion eines geometrischen Modells,
- Festlegung der Knotenpunkte,
- Zuweisung eines Wertes für jeden Knotenpunkt,
- Berechnung des Modells.

In der Abbildung 83 ist das geometrische Modell der Inselstruktur skizziert. Die CdSe-Pyramide besitzt eine 5 nm lange Basiskante und eine Höhe von 2,5 nm, so daß die Geometrie einer {101}-Facettierung vorliegt. Die Pyramide befindet sich auf einer 0,5 nm dicken CdSe-Schicht, welche die ZnSe-Unterlage mit den Abmessungen 15 nm x 15 nm x 5 nm (Länge x Breite x Höhe) benetzt. In Abweichung vom tatsächlichen Probenaufbau existiert keine ZnSe-Deckschicht, auch eine (001)-Facettierung wurde in diesem Modell nicht berücksichtigt. Für erste Berechnungen sollte diese Geometrie wegen ihrer geringen Komplexität genügen. In einem zweiten Modell, dessen Beschreibung folgt, besitzt die Pyramide eine (001)-Facette und ist durch eine ZnSe-Schicht abgedeckt.

In der Abbildung 83 ist die (001)-Ebene hervorgehoben, deren Verzerrungszustände in den nachfolgenden Grafiken dargestellt sind. Diese Ebene beinhaltet die ursprüngliche Oberfläche der Benetzungsschicht und die Basisfläche der Pyramide

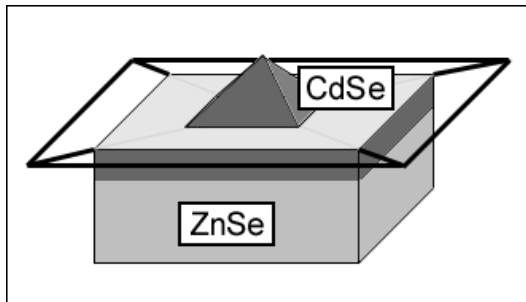


Abbildung 83: Modell mit nicht abgedeckter, vollständiger CdSe-Pyramide auf CdSe-Benetzungsschicht und ZnSe-Substrat

In einem zweiten Schritt muß nun das Modell in kleine Segmente mit homogenen Eigenschaften, die finiten Elemente, unterteilt werden. Die Eckpunkte der Segmente sind die Knotenpunkte, denen ein bestimmter Wert einer physikalischen Größe zugewiesen wird. Die Zellenabmessungen wählt man so, daß in Bereichen mit großen Gradienten (z.B. an Grenzflächen) der Knotenabstand möglichst gering ist.

Die abschließende Berechnung der Verzerrungsfelder basiert auf der linearen Elastizitätstheorie, in der die angelegte mechanische Spannung σ und die daraufhin erfolgende Dehnung

$\varepsilon = \Delta l/l$ proportional sind. Für den Relaxationsprozeß bedeutet dies, daß keine Misfitversetzungen gebildet werden dürfen, sondern ausschließlich eine elastische Gitterdeformation resultiert. Dieser Zusammenhang wird durch das Hooksche Gesetz beschrieben, wobei der Proportionalitätsfaktor E_E der Elastizitätsmodul ist:

$$\sigma = E_E \cdot \varepsilon \quad (68)$$

Sowohl die mechanische Spannung σ als auch die Dehnung ε sind Tensoren zweiter Stufe mit jeweils 3^2 Komponenten (drei Raumrichtungen). In Verallgemeinerung des Hookschen Gesetzes ergibt sich damit:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (69)$$

Der 4-stufige Tensor C_{ijkl} besitzt wegen seiner inhärenten Symmetrieeigenschaften und denen von σ und ε anstelle von 3^4 insgesamt nur 21 unabhängige Komponenten. Durch Anwendung der Woldemar-Voigtschen Schreibweise, bei der die jeweils 6 unabhängigen Komponenten σ_{ij} und ε_{ij} in der folgenden Weise ersetzt werden:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_{11} \\ \sigma_2 &= \sigma_{22} \\ \sigma_3 &= \sigma_{33} \\ \sigma_4 &= \sigma_{23} = \sigma_{32} \\ \sigma_5 &= \sigma_{13} = \sigma_{31} \\ \sigma_6 &= \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{aligned} \quad (70)$$

und

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_4 &= 2\varepsilon_{23} = 2\varepsilon_{32} \\ \varepsilon_5 &= 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31} \\ \varepsilon_6 &= 2\varepsilon_{12} = 2\varepsilon_{21} \end{aligned} \quad (71)$$

läßt sich die Gleichung (69) schreiben als:

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (72)$$

Somit ergeben sich schließlich nur noch 6 Gleichungen. C_{ij} ist der verallgemeinerte Elastizitätstensor. Für kubische Materialien reduziert sich aus Symmetriegründen die Anzahl der unabhängigen Komponenten auf drei:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Für ZnSe und CdSe sind die entsprechenden Elastizitätsmoduln C_{ij} in der Tabelle 1 im Abschnitt 2.1 aufgeführt. Jedem Knoten des geometrischen Modells kann auf diese Weise der entsprechende Wert zugeordnet werden.

Zur Berücksichtigung der Gitterfehlpassung führt man nun mit Hilfe der FEM-Software eine Temperaturänderung ΔT unter Ansatz zweier, frei wählbarer Ausdehnungskoeffizienten α durch. Der Unterlage wird der Wert $\alpha_S = 0$ zugeordnet. Die Schicht erhält ein α_L derart, daß nach einem vorgegebenen ΔT durch die thermische Verspannung die Gitterfehlpassung realisiert ist. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Überganges in benachbartes Material werden die Randbedingungen des Modells so gewählt, wie sie in der Tabelle 11 aufgeführt sind.

Tabelle 11: Randbedingungen für die FEM-Simulationen

	x	y	z
Seitenflächen	const.	const.	variabel
Basisfläche	const.	const.	const.
Deckfläche	variabel	variabel	variabel

Diesem Algorithmus folgend wird das geometrische Modell der Probe erzeugt, um es hinsichtlich der Verzerrungszustände zu analysieren.

Eine wichtige Größe für die Interpretation der Beugungskontrastmuster ist die im System pro Volumeneinheit gespeicherte Verzerrungsenergie v . Diese Energiedichte ist in der Woldemar-Voigtschen Schreibweise definiert als:

$$v = \frac{1}{2} \sum_m \sigma_m \varepsilon_m \quad (m = 1, 2, \dots, 6) \quad (73)$$

Insbesondere ergibt sich aus der Gleichung (73) für kubische Kristalle:

$$\begin{aligned}
v &= \frac{1}{2} \sum C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \\
&= \frac{C_{11}}{2} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_2) \\
&\quad + \frac{C_{44}}{2} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2)
\end{aligned} \tag{74}$$

Anhand der Verzerrungsenergiedichte v und durch die Analyse der Verspannung σ parallel zu verschiedenen Richtungen sollen die Beugungskontrastfiguren interpretiert werden. Dazu wurde eine Serie von TEM-Abbildungen in planarer Projektion (Einstrahlung parallel zur [001]-Zonenachse) von einer bestimmten Probenstelle aufgenommen. In den Abbildungen 84a bis c sind die typischen Beugungskontrastmuster von CdSe-QDs unter Verwendung derjenigen Reflexe gezeigt, die in Abbildung 84d markiert sind [Kirmse00].

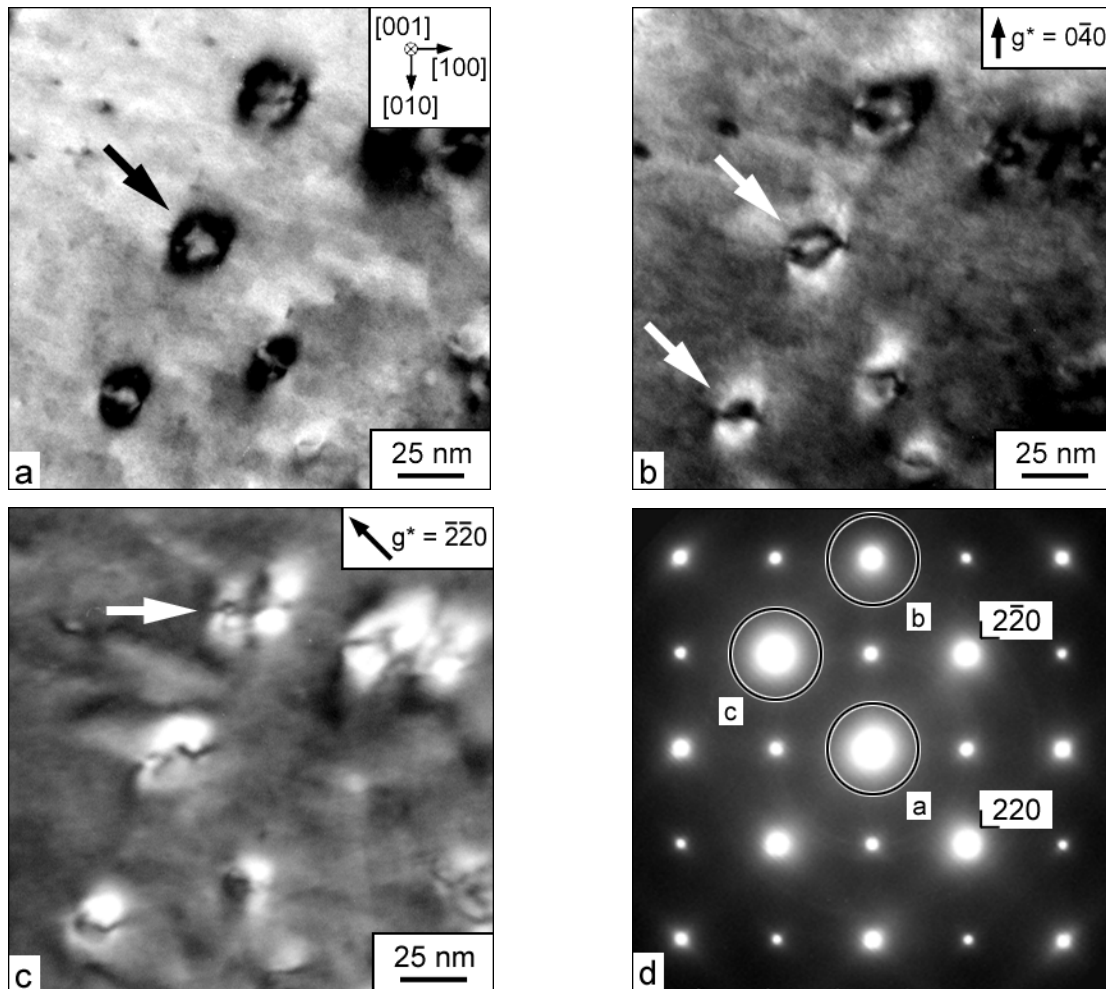


Abbildung 84: TEM-Beugungskontrastabbildungen von CdSe/ZnSe-Quantenpunkten, a) Hellfeld, b) 040 -Dunkelfeld, c) $\bar{2}20$ -Dunkelfeld und d) Feinbereichsbeugungsbild mit Positionen der Kontrastblende

In der Hellfeldaufnahme entsteht im Bereich der QDs ein dunkler Ring mit einem hellen Hof im Zentrum (vgl. markiertes Kontrastmuster in Abbildung 84a). In Aufnahmen von größeren

CdSe-Inseln entstehen die bekannten, vierzähligen Muster, die in der Abbildung 71 zu sehen und durch die Beugungskontrastsimulationen verifiziert werden konnten. Die Abbildung 84b zeigt in der Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung des $0\bar{4}0$ -Reflexes Kontrastmuster mit zweizähliger Symmetrie (vgl. Pfeile). In der $\bar{2}20$ -Dunkelfeldabbildung ist bei der Mehrzahl, jedoch in der hier gezeigten Abbildung nur schwach an einer Kontrastfigur, eine vierzählige Symmetrie zu erkennen (s. Pfeil). Diese Figur wird von zwei dunklen Linien durchzogen, den sogenannten Linien ohne Kontrast (*lines of no contrast*).

Zur Kontrastentstehung in den einzelnen Aufnahmen tragen die Verzerrungszustände in unterschiedlichen Netzebenenscharen bei. Die Kontrastmuster in der Abbildung 84a werden durch mehrere Netzebenenscharen beeinflusst. In der Abbildung b) trägt dagegen nur das Verzerrungsfeld der (040)-Netzebenen und in der Abbildung c) nur das der (220)-Netzebenen zur Entstehung der Kontrastmuster bei.

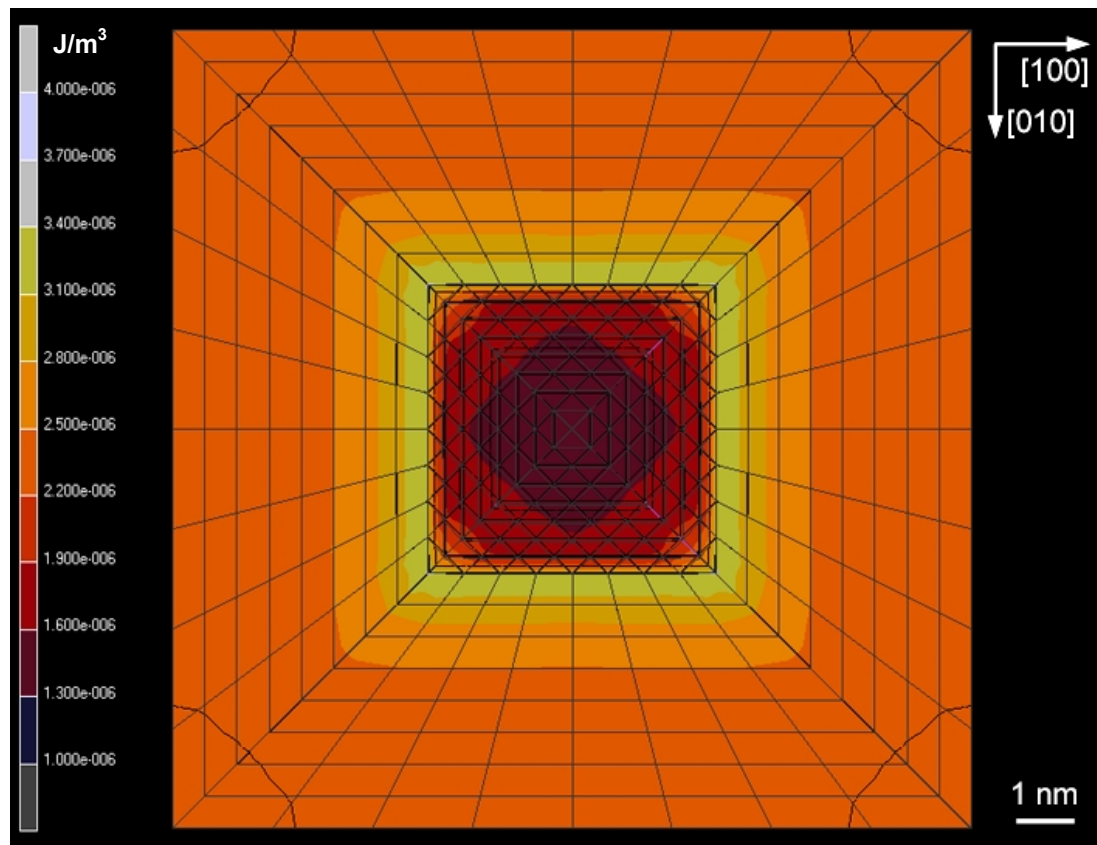


Abbildung 85: Deformationsenergiedichte in der Basis einer freistehenden CdSe-Pyramide auf ZnSe

Der Zusammenhang zwischen der Form der Beugungskontrastmuster und der Verteilung der Verzerrungsenergie wird durch den Vergleich der Abbildung 84a mit der Abbildung 85 deutlich, in der die Verzerrungsenergiedichte in Höhe der Basisfläche einer CdSe-Pyramide auf ZnSe-Unterlage farbcodiert wiedergegeben ist. Der dunkle, geschlossene Ring der in der Abbildung 84a markierten Figur stimmt mit der maximalen Dichte der totalen Verzerrungs-

energie entlang der Kanten der Basisfläche der Pyramide in der Abbildung 85 überein. In diesem Bereich ist das nach Relaxation strebende CdSe durch die Benetzungsschicht seitlich fixiert, was sich auch im Maximum der Energiedichte manifestiert, welches im Querschnitt der Struktur sichtbar ist (vgl. Abbildung 86). Die maximale Dichte liegt an der Basiskante vor, während insbesondere in der Pyramidenspitze durch die Ausdehnung in das Vakuum hinein ein hoher Relaxationsgrad erreicht ist. Als Anhaltspunkt dient die gestrichelte, weiße Linie, welche die ursprüngliche Form der Pyramide und die Position der Oberfläche der Benetzungsschicht markiert. Es läßt sich zusätzlich erkennen, daß sich die CdSe-Benetzungsschicht in Wachstumsrichtung ausgedehnt hat. Der zentrale, helle Bereich der markierten Kontrastfigur in der Abbildung 84a ist das Ergebnis des Relaxationsprozesses im Innern der Pyramide [Neumann99].

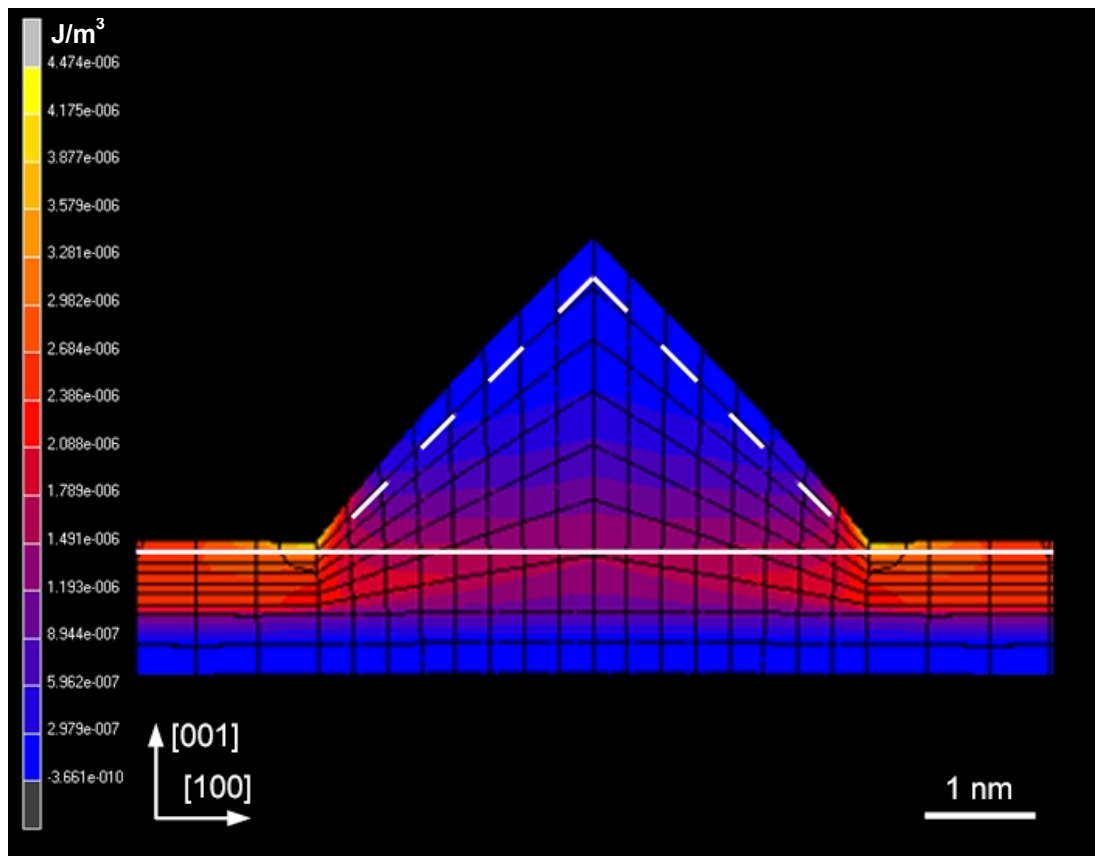


Abbildung 86: Deformationsenergiedichte einer freistehenden CdSe-Pyramide auf ZnSe im Querschnitt

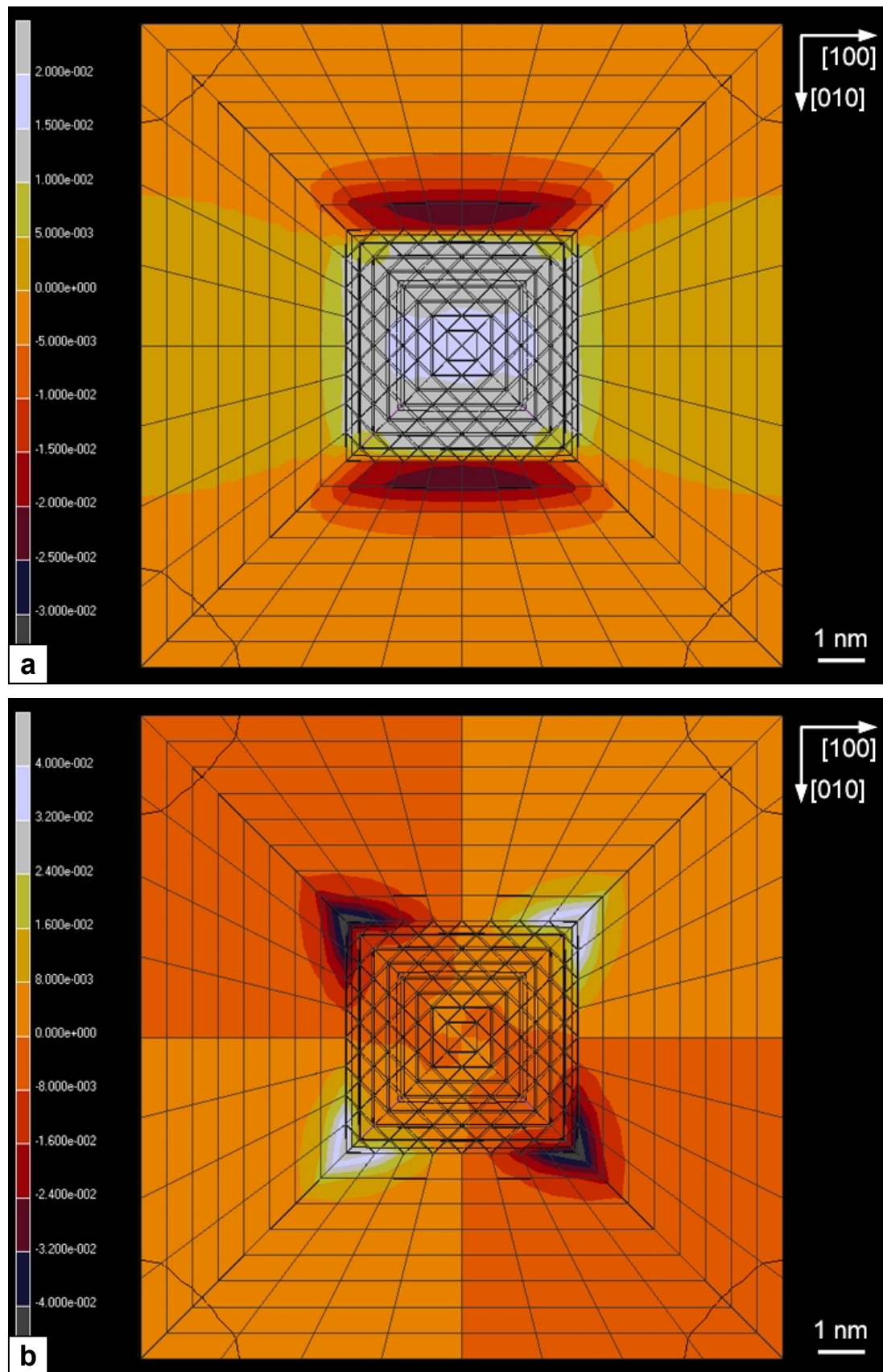


Abbildung 87: Komponenten der elastischen Dehnung in der Basisfläche der Pyramide, a) [010]-Komponente, b) [110]-Komponente

Für die Interpretation der zweizähligen Beugungskontrastmuster in der $0\bar{4}0$ -Dunkelfeldaufnahme (vgl. Abbildung 84b) muß die $[010]$ -Komponente der elastischen Dehnung ($\epsilon = \Delta l/l$, entspricht dem *total strain*) betrachtet werden, welche in der Abbildung 87a gezeigt ist. In schwarz gefärbten Bereichen liegt eine minimale Dehnung, also eine maximale Kompression vor, während eine maximaler Dehnung durch hellblaue Bereiche gekennzeichnet ist.

Die Gitterdeformation parallel zur $[010]$ -Richtung zeigt zwei Maxima der Kompression parallel zu den zwei $[100]$ -Kanten der Pyramidenbasisfläche. Dagegen liegt im zentralen Bereich dieser Fläche die stärkste Dehnung als Folge der Relaxation der Pyramide vor. An den $[010]$ -Kanten gibt es eine, im Vergleich zur Flächenmitte, etwas geringere Dehnung des Gitters. Zur Veranschaulichung dieser Verspannungszustände sind in der Abbildung 88a die resultierenden Deformationen einer ursprünglich quadratischen Zelle skizziert, die auf allen vier Kantenmitten der Basisfläche der Pyramide angeordnet ist [Kirmse00]. Die in ihrer Länge willkürlich gewählten Pfeile repräsentieren einen Kraftvektor. Die $[010]$ -Komponente der elastischen Dehnung zeigt also eine Verteilung mit zweizähliger Symmetrie. Auf dieser Grundlage läßt sich das experimentell erhaltene, ebenfalls zweizählige Kontrastmuster erklären.

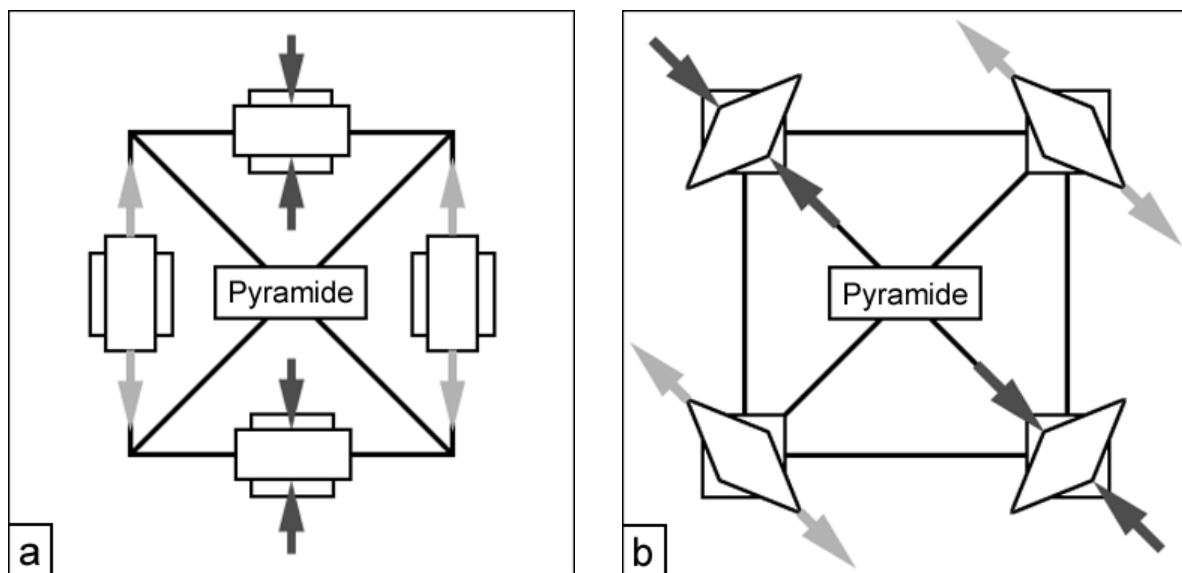


Abbildung 88: Verspannungszustände einer willkürlich gewählten quadratischen Einheit auf den Basiskanten der frei stehenden CdSe-Pyramide, a) $[010]$ -Komponente, b) $[110]$ -Komponente

In analoger Weise soll nun mit der Kontrastfigur in Abbildung 84c verfahren werden, wozu die $[110]$ -Komponente der Verspannung herangezogen wird, die in der Abbildung 87b dargestellt ist. Maxima der Kompression existieren an jenen Ecken der Basisfläche, die durch die $[110]$ -Diagonale verbunden sind. An den verbleibenden zwei Ecken liegen maximale

Werte für die Dehnung vor. Auch dieser Verspannungszustand soll anhand der Deformation einer ursprünglich quadratischen Zelle illustriert werden (s. Abbildung 88b). Die Quadrate in allen vier Ecken der Basisfläche sind durch die Relaxation der Pyramide zu Rhomben verformt, die in vierzähliger Symmetrie bezüglich der $[001]$ -Richtung angeordnet sind. Für den Verspannungszustand in $[110]$ -Richtung folgt damit, daß an je zwei gegenüberliegenden Ecken eine Kompression und an den anderen beiden eine Dehnung wirken muß [Kirmse00].

Die Vierzähligkeit des Beugungskontrastmusters ist nun dadurch begründet, daß in allen vier Eckbereichen der Pyramidenbasis die Beugungsbedingung anders als in der Umgebung der Pyramide erfüllt ist. Somit erhält man ein vierzähliges Kontrastmuster, wobei in der Dunkel-feldabbildung die deformierten Bereiche hell erscheinen. Auch die Linien ohne Kontrast lassen sich anhand der Abbildung 87b erklären. Durch die Mitte der Pyramidenbasisfläche verlaufen zwei Streifen, der eine parallel $[100]$ und der andere parallel $[010]$. In diesen Streifen bleibt die elastische Dehnung im Vergleich zum Bereich außerhalb der Pyramide unverändert. Somit ist entlang dieser zwei Streifen die Beugungsbedingung in gleichem Maße erfüllt wie in der Umgebung der Pyramide, und es entsteht kein Kontrast [Kirmse00].

Die Näherungen, die für das geometrische Modell in Abbildung 83 getroffen wurden, sollen in einem weiterentwickelten Modell entfallen. Mit der Einführung einer ZnSe-Deckschicht nimmt die Komplexität des Modells zu und eine größere Anzahl von Knoten muß festgelegt werden. Für die weiteren Untersuchungen wird deshalb vom ursprünglichen Modell unter Ausnutzung seiner vierzähligen Symmetrie nur noch ein Viertelsegment verwendet. In der Abbildung 89 ist der entsprechende Aufbau dargestellt. Die Abmessungen der ZnSe-Unterlage betragen hier 7,5 nm x 7,5 nm x 5,0 nm (Länge x Breite x Höhe). Die Dicke der CdSe-Benetzungsschicht bleibt mit 0,5 nm unverändert. Die $\{101\}$ -facettierte Pyramide ist bei einer Höhe von 1 nm abgeschnitten, wobei die Kantenlänge der Basisfläche des Pyramidensegmentes 2,5 nm beträgt.

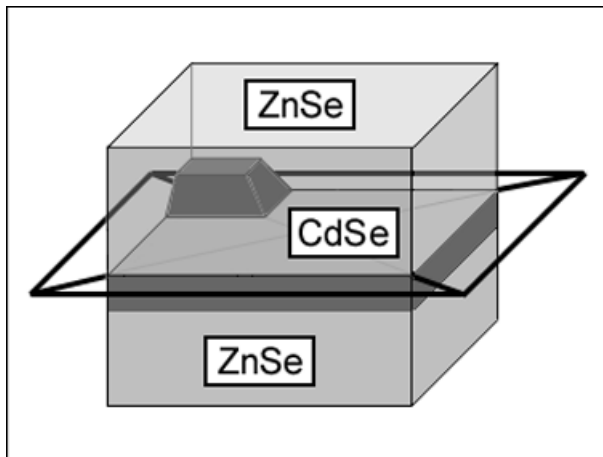


Abbildung 89: Modell der abgeschnittenen CdSe-Pyramide eingebettet in ZnSe

Die Randbedingungen müssen für die Relaxation der Struktur so gewählt werden, daß in allen Begrenzungsflächen die x- und die y-Koordinate der Knoten unveränderlich bleibt. Die z-Koordinate in der Grund- und Deckfläche wird ebenfalls konstant gehalten, während sie in den Seitenflächen variabel ist.

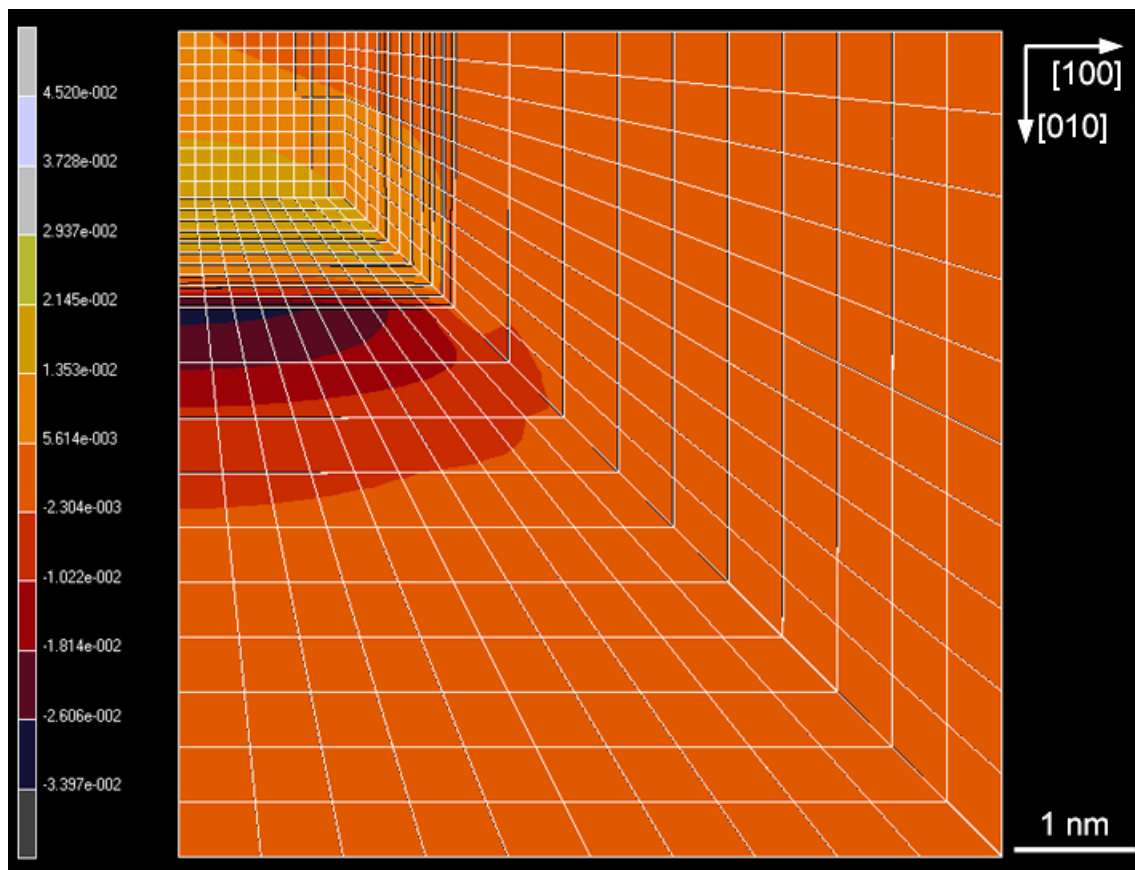


Abbildung 90: [010]-Komponente der elastischen Verspannung in der Basisfläche der abgeschnittenen CdSe-Pyramide

Der Vergleich der Ergebnisse, die ausgehend von beiden geometrischen Modellen erhalten wurden, soll anhand der [010]-Komponente der elastischen Verspannung durchgeführt werden.

In der Abbildung 90 ist diese Dehnungskomponente für das weiterentwickelte geometrische Modell aufgetragen. Der Vergleich mit der Abbildung 87a ergibt, daß in beiden Fällen ein Maximum der Kompression parallel zur [100]-Basiskante auftritt [Kirmse00].

Bei einer quantitativen Betrachtung zeigt sich, daß die berechneten Maximalwerte der Kompression mit $\varepsilon = \Delta l/l = -3,0 \cdot 10^{-2}$ für die frei stehende und $\varepsilon = -3,4 \cdot 10^{-2}$ für die abgedeckte Pyramide voneinander abweichen. Die höhere Kompression bei der abgedeckten Pyramide ist ein Hinweis auf die rücktreibende Kraft der Deckschicht, die bewirkt, daß die Insel in geringerem Maße relaxieren kann. Die Werte unterscheiden sich im zentralen Bereich etwa um den Faktor 5.

Qualitativ sollten sich die Beugungskontrastmuster einer frei stehenden und einer abgedeckten Pyramide nur gering unterscheiden. Das Maximum der Kompression befindet sich mit ZnSe-Deckschicht genau auf der Kante der Basisfläche der Pyramide. Die Bestimmung der Größe der QDs ist deshalb auf einfache Weise in den TEM-Abbildungen von vergrabenen QDs unmittelbar anhand der Abstände zwischen den Intensitätsminima der Kontrastmuster in der Hellfeldabbildung bzw. anhand der Abstände der Intensitätsmaxima in der Dunkelfeldabbildung möglich.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von TEM-Untersuchungen an verschiedenen, mittels MBE auf (001)-orientierten GaAs-Substraten gewachsenen Strukturen von II-VI-Verbindungshalbleitern aufgeführt und diskutiert. Das System ZnSe/(Zn,Cd)Se steht dabei wegen seiner potentiellen Anwendung für optische Bauelemente im blaugrünen Spektralbereich im Mittelpunkt der Forschung. Insbesondere werden die Grenzflächen von ZnSe/(Zn,Cd)Se-Schichtstrukturen und CdSe/ZnSe-Quantenpunkte betrachtet. Im wesentlichen lassen sich die Ergebnisse drei Themenkreisen zuordnen:

- Charakterisierung der Realstruktur von Grenzflächen in Schichtstrukturen unter besonderer Berücksichtigung der Schichtdicke,
- Untersuchung zur Interdiffusion an den Grenzflächen der Schichtstrukturen,
- Aufklärung der strukturellen Eigenschaften von CdSe/ZnSe-Quantenpunkten.

Im Rahmen des ersten Untersuchungsschwerpunktes liefern Beugungskontrast- und HRTEM-Untersuchungen die Informationen über die Realstruktur der Grenzflächen.

Die Auswirkung unterschiedlicher Dicken der in ZnSe eingebetteten (Zn,Cd)Se-Schicht auf die Ausbildung von Misfitversetzungen läßt sich an drei Probenchargen nachweisen. Die Grenzflächen einer 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht sind versetzungsfrei, weil die kritische Schichtdicke zur Bildung von Misfitversetzungen nicht überschritten ist. Eine rein elastische Verspannung ist hier energetisch am günstigsten. Dagegen ist bei der 100 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht diese kritische Dicke überschritten und es wird ein Netzwerk von Misfitversetzungen ausgebildet, die entlang $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtungen in der Grenzfläche verlaufen. Aus den Beugungskontrastabbildungen läßt sich eine lineare Misfitversetzungsdichte von $\rho = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln. An den Grenzflächen der 300 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht liegen dagegen unterschiedliche Versetzungsdichten vor. Aufgrund der größeren Schichtdicke und der dadurch erhöhten Verspannungsenergie steigt die Dichte an der Grenzfläche zur ZnSe-Pufferschicht auf $\rho = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ an. Dagegen liegt die Dichte an der Grenzfläche zur ZnSe-Deckschicht mit $\rho = 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ nahe am Werte der 100 nm dicken Schicht. Es wird damit ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Misfitversetzungsdichte bei gleichen Schichtdicken unterschiedlich harter Materialien nachgewiesen. Die untere Grenzfläche des (Zn,Cd)Se zum ZnSe weist eine weitaus größere Versetzungsdichte auf als die obere Grenzfläche zum ZnSe. Aufgrund der Mischkristallhärtung setzt das (Zn,Cd)Se einer elastischen Deformation einen größeren Widerstand entgegen als das ZnSe. Die Analyse von

HRTEM-Aufnahmen ergibt, daß in den Grenzflächen der plastisch relaxierten Schichten 60°-Versetzen vorliegen. Bei der Ionenstrahlpräparation entstehen im ZnSe Artefakte, deren Struktur ebenfalls unter Verwendung von HRTEM-Aufnahmen analysiert werden können. Es handelt sich dabei um Versetzungsschleifen, die in (111)-Netzebenen liegen.

Die Grenzfläche zwischen dem GaAs-Substrat und der ZnSe-Pufferschicht zeigt in ähnlicher Weise wie in den Grenzflächen zwischen ZnSe und (Zn,Cd)Se ein Netzwerk mit unterschiedlich ausgerichteten Versetzungen. Die parallel $\langle 110 \rangle$ liegenden Versetzungen sind mit einer Dichte von $\rho = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ verteilt, während die parallel $\langle 100 \rangle$ angeordneten Versetzungen eine etwas geringere Dichte von $\rho = 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

Das Auftreten von muldenförmigen Vertiefungen im GaAs-Substrat mit Abmessungen von 5-10 nm Tiefe und 10-20 nm Breite läßt sich mit der thermischen Vorbehandlung der Substrate in der MBE-Wachstumschamber begründen. Die kontrollierte Abscheidung von Schichten mit wenigen Nanometern Dicke ist aufgrund der Vererbung der Rauigkeit auf diesen Substraten problematisch.

Der zweite Komplex widmet sich der Untersuchung der Interdiffusion mit Hilfe der EDXS an den zuvor hinsichtlich ihrer Realstruktur charakterisierten Schichten.

Zur Analyse des Diffusionsprozesses müssen die Konzentrationsprofile über die Grenzflächen zwischen ZnSe und der (Zn,Cd)Se-Schicht in unterschiedlich lange getemperten Proben verglichen werden. Die Temperung erfolgte *ex-situ* bei der Wachstumstemperatur von 320 °C und bei 400 °C. Die Temperzeiten (72 h bei 320 °C und 24 h bei 400 °C) wurden ausgehend von Literaturangaben extrapoliert. Der auch nach 72 h geringe Diffusionseffekt bei 320 °C macht eine Entfaltung notwendig, bei der das gemessene Konzentrationsprofil von der Verfälschung durch das begrenzte laterale Auflösungsvermögen der EDXS befreit wird. Das dafür eigens geschriebene Computerprogramm vergleicht die Konzentrationsprofile unterschiedlich lange getemperter Proben. Im vorliegenden Fall wurden die Profile der ungetemperten und der getemperten Probe genutzt. Die Profile der bei 400 °C getemperten Proben brauchten wegen der starken Verschmierung durch Diffusion unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht entfaltet zu werden.

Aus den Untersuchungen des Zn-Konzentrationsverlaufs an der GaAs/ZnSe-Grenzfläche läßt sich für das laterale Auflösungsvermögen ein Wert von etwa 10 nm abgeschätzt.

Die Cd-Konzentrationsprofile über die Grenzflächen der unterschiedlich dicken (Zn,Cd)Se-Schichten zum ZnSe unterscheiden sich nach der Temperung nur unwesentlich und zeigen keine eindeutige Abhängigkeit von der Realstruktur der Grenzflächen. Der gemittelte

Diffusionskoeffizient des Cd in ZnSe beträgt für 320 °C $D_{Cd \rightarrow ZnSe}(320^\circ C) = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für 400 °C $D_{Cd \rightarrow ZnSe}(400^\circ C) = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. Eine Fehlerbetrachtung ergibt einen Fehler im Bereich einer Größenordnung.

Neben den entfalteten Konzentrationsprofilen der jeweils bei 320 und bei 400 °C getemperten Vergleichsproben gleicher Schichtdicke und dem Cd-Diffusionskoeffizienten liefert das Programm auch Werte für das laterale Auflösungsvermögen, die zwischen 7 und 9 nm liegen. Die Abschätzung des Auflösungsvermögens anhand des gemessenen Konzentrationsprofils an der Grenzfläche GaAs/ZnSe ergibt einen etwas größeren Wertes von 10 nm, was auf die idealisierte Annahme zurückzuführen ist, daß an dieser Grenzfläche keine Interdiffusion stattfindet. Weiterhin wird gezeigt, daß das ermittelte laterale Auflösungsvermögen eher eine methodisch bedingte, apparative Verbreiterung beschreibt. Es kann zwischen dem Auflösungsvermögen der EDXS und der Veränderung des Konzentrationsprofils durch die thermische Belastung bei der Ionenstrahlpräparation, die beide Vergleichsproben gleichermaßen erfahren, nicht unterschieden werden. Der große Vorteil der Entfaltungsprozedur ist darin zu sehen, daß das gemessene Konzentrationsprofil von allen eventuellen Veränderungen durch die TEM-Präparation und/oder durch die Meßmethode befreit werden kann.

Das entfaltete Cd-Konzentrationsprofil der 30 nm dicken (Zn,Cd)Se-Schicht der ungetemperten Probe wird mit der Gitterkonstantenänderung verglichen, die aus einer HRTEM-Aufnahme derselben Schicht mit Hilfe der digitalen Analyse von HRTEM-Abbildungen (DALI) bestimmt wurde. Der Gitterkonstantenverlauf kann einzig durch eine wachstumsbedingte Interdiffusion oder die Ionenstrahlpräparation beeinflusst sein. Da das entfaltete Konzentrationsprofil und der Gitterkonstantenverlauf eine sehr gute Übereinstimmung zeigen, läßt sich schlußfolgern, daß eine thermische aktivierte Interdiffusion während des Ionenstrahldünnens so gering ist, daß sie mit den angewandten Methoden nicht nachgewiesen werden kann. Ein weiterer Beleg dafür sind auch die Zn-Konzentrationsprofile zweier unterschiedlich lange ionenstrahlgedünnter Proben, die sich unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht unterscheiden.

Der dritte Schwerpunkt befaßt sich mit der Untersuchung von CdSe/ZnSe-QDs. Es lagen zwei unterschiedliche Probenchargen vor, die sich durch die Dicke der ZnSe-Pufferschicht unterschieden.

Die Proben, bei denen die CdSe-QDs auf einer nur 25 nm dicken und damit unterkritisch gewachsenen ZnSe-Pufferschicht erzeugt und mit einer 25 nm dicken ZnSe-Schicht abgedeckt wurden, konnten auf chemischem Wege planar präpariert werden. In den Beugungs-

kontrastabbildungen sind deswegen keine durch Artefakte bedingte Kontrastbeiträge der Ionenstrahlpräparation sichtbar. Die CdSe-QDs sind anhand der Kontrastmuster erkennbar, welche wesentlich vom sie umgebenden Spannungsfeld herrühren. Die Größenverteilung der Kontrastfiguren bewegt sich zwischen 5 und 50 nm bei einer Flächendichte von ca. $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Neben den Kontrastmustern der QDs sind auch Stapelfehler- und Versetzungscontraste erkennbar. Die Existenz dieser Defekte wird auch an Beugungskontrastaufnahmen des Querschnitts nachgewiesen. Die Entstehung der Stapelfehler und Versetzungen läßt sich mit der Überschreitung der kritischen Schichtdicke in einigen Bereichen der CdSe-Schicht begründen. Die Rauigkeit des GaAs-Substrates nach der thermischen Vorbehandlung bedingt, daß die CdSe-Schicht nicht gleichmäßig mit der angestrebten Dicke von 3 ML abgeschieden werden kann, sondern auch größere Schichtdicken entstehen, die schließlich plastisch relaxieren.

Die zweite Probencharge zeichnete sich durch eine 1 μm Dicke ZnSe-Pufferschicht aus und bot damit für das Wachstum der CdSe-Schicht eine atomar glatte Oberfläche an. Jedoch ist dieser Vorteil mit dem Nachteil verbunden, daß zur planaren Präparation das Ionenstrahl-dünnen erforderlich ist. Beugungskontrastabbildungen dieser Proben zeigen eine Größenverteilung der Kontrastfiguren zwischen 5 und 50 nm, die sich hinsichtlich ihrer inneren Struktur in zwei Klassen unterteilen lassen. Die größeren Kontrastfiguren mit Abmessungen von 10-50 nm besitzen in Abhängigkeit von ihrer Orientierung zum Elektronenstrahl eine zwei- oder auch ein vierzählige Symmetrie und treten mit einer Flächendichte von etwa $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ auf. Die Kontrastmuster mit lateralen Abmessungen von 5 – 10 nm weisen keine innere Struktur auf. Die Flächendichte der tatsächlich von QDs stammenden Kontrastmustern läßt sich durch den Abzug des Anteils von Präparationsartefakten bestimmen, der an gleichartig präparierten ZnSe-Proben mit identischer Dicke ermittelt werden konnte. Sie beträgt etwa $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

In Beugungskontrastabbildungen von Querschnittsproben ist eine durchgehende CdSe-Benetzungsschicht erkennbar, auf der sich die QDs befinden. Die Abmessungen der wiederum durch das Spannungsfeld bestimmten Kontrastmuster betragen hier $\leq 10 \text{ nm}$ in der Höhe und $\leq 50 \text{ nm}$ in der Breite. Auch in HRTEM-Abbildungen sind die QDs nachweisbar. Die Auswertung von Gitterkonstantenänderungen führt zu dem Resultat, daß die Dicke der verbliebenen CdSe-Schicht etwa 3 ML und die exemplarisch im Randbereich eines einzelnen QDs gemessene Höhe etwa 5 ML beträgt. EDXS-Untersuchungen ergaben unter Berücksichtigung des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens der Methode eine Dicke der verbliebenen CdSe-Schicht von etwa 1 nm und eine Höhe der QDs von etwa 4 nm. Mit Hilfe

der EDXS-Analyse konnte auch ein vom Spannungsfeld unabhängiger Nachweis der QDs erbracht werden.

Für die Interpretation der Kontrastfiguren in planaren TEM-Abbildungen wurden Beugungskontrast-Simulationen durchgeführt. Dazu wurden Superzellen erzeugt, in denen sich CdSe-Pyramiden befinden. Die durch die größere Gitterkonstante des CdSe im Vergleich zum umgebenden ZnSe entstehende Verspannung wurde mittels molekulardynamischer Simulation unter Ansatz entsprechend skaliertener Stillinger-Weber-Potentiale elastisch relaxiert. Es sind die Beugungskontrastmuster verschieden orientierter Pyramiden für veränderliche Probendicken berechnet worden. Die beste Übereinstimmung zwischen den in TEM-Aufnahmen sichtbaren Kontrastmustern und den Simulationen läßt sich für eine CdSe-Pyramide mit Basiskanten parallel $\langle 100 \rangle$ und $\{101\}$ -Seitenflächen feststellen, deren Spitze abgeschnitten ist.

Zum weiteren Verständnis der Kontrastmuster in Beugungskontrastabbildungen planarer Proben trägt auch die Analyse von Gitterverzerrungen bei. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Methode der finiten Elemente (FEM), wobei zwei unterschiedliche Probengeometrien vorgegeben wurden. Unabhängig davon, ob man von einer freistehenden oder einer abgedeckten Pyramide ausgeht, lassen sich die Kontrastmuster in Beugungskontrastabbildungen, die unter verschiedenen Beugungsbedingungen aufgenommen wurden, anhand der einzelnen Komponenten des Verzerrungsfeldes erklären.

Literaturverzeichnis

- [Alani]: R. Alani, P.R. Swann; Mat. Res. Symp. Proc., 254, 1992, S.43
- [Albrecht]: M. Albrecht, S. Christiansen, J. Michler, P.O. Hansson, H.P. Strunk, E. Bauser; Inst. Phys. Conf. Ser., 146, 1995, S.177
- [Alferov]: Zh.I. Alferov; Semicond., 32, 1998, S.1
- [Arnold]: J. Arnold, Diplomarbeit; Herstellung und Charakterisierung von ZnSe/(Zn,Mn)Se-Quantengrabenstrukturen, Humboldt-Universität zu Berlin, 1993
- [Bahnck]: D. Bahnck, R. Hull; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 199, 1990, S.253
- [Balamane]: H. Balamane, T. Halicioglu, W.A. Tiller; Phys. Rev., B46, 1992, S.2250
- [Barna91]: A. Barna; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 254, 1991, S.3
- [Barna92]: A. Barna; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 254, 1992, S.3
- [Barna98]: A. Barna, B. Pész, M. Menyhard; Ultramicroscopy, 70, 1998, S.161
- [Behrend]: J. Behrend, M. Wasserman, K.H. Ploog; Surf. Sci., 372, 1997, S.307
- [Bethge]: H. Bethge, J. Heydenreich; Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982
- [Bierwolf92]: R. Bierwolf, M. Hohenstein, O. Brandt, K. Ploog; Hrsg.: J. Heydenreich, W. Neumann: Proc.: High-Resolution Electron Microscopy - Fundamentals and Applications, Wittenberg, Elbe-Druckerei, 1992
- [Bierwolf93]: R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, O. Brandt, G.E. Crook, K. Ploog; Ultramicroscopy, 49, 1993, S.273
- [Bimberg97]: D. Bimberg, N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, Zh. I. Alferov, P.S. Kop'ev, V.M. Ustinov; IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, 3, 1997, S.1
- [Bimberg98]: D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov; Quantum dot heterostructures, Chichester, New York, Weinheim, John Wiley & Sons, 1998
- [Biswas]: R. Biswas, D.R. Hamann; Phys. Rev. Lett., 55, 1985, S.2001
- [van Cappellen]: E. van Cappellen, A. Schmitz; Ultramicroscopy, 41, 1992, S.193
- [Cerius]: CERIU program package, San Diego (USA), Molecular Simulations Inc.,
- [Chai]: M.K. Chai, S.F. Wee, K.P. Homewood, W.P. Gillin, T. Cloutre, R.L. Aulombard; Appl. Phys. Lett., 69, 1996, S.1579
- [Chew]: N.G. Chew, A.G. Cullis; Ultramicroscopy, 23, 1987, S.176
- [Christiansen94]: S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, H.J. Maier; Appl. Phys. Lett., 64, 1994, S.3617
- [Christiansen95]: S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, P.O. Hansson, E. Bauser; Appl. Phys. Lett., 66, 1995, S.574
- [Cirilin]: G.E. Cirilin, G.M. Guryanov, A.O. Golubok, S.Ya. Tipishev, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, M. Grundmann, D. Bimberg; Appl. Phys. Lett., 67, 1995, S.97
- [Cohan-Solal]: G. Cohan-Solal, F. Bailly, M. Berbé, J. Cryst. Growth, 138, 1994, S.68
- [Cowley57]: J.M. Cowley, A.F. Moodie; Acta Cryst., 10, 1957, S.609
- [Cowley75]: J.M. Cowley; Diffraction Physics, Amsterdam, North Holland, 1975
- [Craighead]: H.G. Craighead, R.E. Howard, L.D. Jackel, P.M. Mankievich; Appl. Phys. Lett., 42, 1983, S.38

- [Cullis]: A.G. Cullis, N.G. Chew; Mat. Res. Symp. Proc., 115, 1987, S.3
- [Dodson]: B.W. Dodson; Phys. Rev., B35, 1987, S.2795
- [Flack]: F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P.A. Crowell, J. Shi, J. Levy, D.D. Awschalom; Phys. Rev., B54, 1996, S.R17312
- [Frank]: F.C. Frank, J.H. van der Merve; Proc. Roy. Soc., A 198, 1949, S.205
- [Georgsson]: K. Georgsson, N. Carlsson, L. Samuelson, W. Seifert, L. R. Wallenberg; Appl. Phys. Lett., 67, 1995, S.2981
- [Goodhew]: P.G. Goodhew; Thin foil preparation for electron microscopy, in: Practical methods in electron microscopy, New York, Elsevier, 1985
- [Goodman]: P. Goodman, A.F. Moodie; Acta Cryst., A30, 1974, S.280
- [Griesche]: J. Griesche, N. Hoffmann, M. Rabe, K. Jacobs; Appl. Surf. Science, 75, 1994, S.64
- [Haase]: M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng; Appl. Phys. Lett., 59, 1991, S.1272
- [Hagen]: W. Hagen, H.P. Strunk; Appl. Phys. , 17, 1978, S.85
- [Hähnert]: I. Hähnert, M. Wienecke; Mat. Sci. Eng., B16, 1993, S.168
- [Heinrichsdorff96]: A. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, A.O. Kosogov, P. Werner; Appl. Phys. Lett., 68, 1996, S.3284
- [Heinrichsdorff97]: A. Heinrichsdorff, M.-H. Mao, N. Kirstaedter, A. Krost, D. Bimberg, A.O. Kosogov, P. Werner; Appl. Phys. Lett., 71, 1997, S.22
- [Heitz]: R. Heitz, T.R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, A. Madhukar; Phys. Rev. Lett., 78, 1997, S.4071
- [Hirayama]: H. Hirayama, K. Matsunaga, M. Asada, Y. Suematsu; Electron. Lett., 30, 1994, S.142
- [Hoffmann95]: N. Hoffmann, J. Griesche, W. Heimbodt, V. Weinhold, K. Jacobs; J. Cryst. Growth, 146, 1995, S.422
- [Hoffmann96]: N. Hoffmann, Dissertation; Molekularstrahlepitaxie von breitlückigen II-VI-Halbleitern, Humboldt-Universität zu Berlin, 1996
- [Hommel]: D. Hommel, K. Leonardi, H. Heinke, H. Selke, K. Ohkawa, F. Gindele, U. Woggon; phys. stat. sol. (b), 202, 1997, S.835
- [Howie]: A. Howie, M.J. Whelan; Proc. Roy. Soc., A263, 1961, S.217
- [Ivey]: D.G. Ivey, G.R. Piercy; Thin Sol. Films, 149, 1987, S.73
- [Keating]: P.N. Keating; Phys. Rev., 145, 1966, S.637
- [Kirmse93]: H. Kirmse, Diplomarbeit; Systematische Untersuchung der Präparation von CdTe und CdTe-reichen (Cd,Zn)Te-Mischkristallen mit der Ionenstrahldünnanlage zur Abhängigkeit der erzielten Oberflächen von Geräte- und Materialparametern, Humboldt-Universität zu Berlin, 1993
- [Kirmse96]: H. Kirmse, I. Hähnert, W. Neumann, R. Schneider; Hrsg.: CESM: Proc. XI. EUREM 1996, 26.-30.08.1996, Dublin, Band II Materials Science, Brussels, 1996, S.180
- [Kirmse97a]: H. Kirmse, I. Hähnert, R. Schneider, W. Neumann; Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie: Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, 07.-12.09.1997, Regensburg, Band Optik Suppl. 7, 1997, S.60
- [Kirmse97b]: H. Kirmse, I. Hähnert, W. Neumann; Proc. Micro Materials '97, 16.-18.04.1997, Berlin, Berlin, 1997, S.476
- [Kirmse97c]: H. Kirmse, I. Hähnert, W. Neumann; Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Kristallographie: 5. Jahrestagung DGK, 10.-12.03.1997, Hamburg, Band Suppl. Z. Krist. 12, 1997, S.113
- [Kirmse97d]: H. Kirmse, J. Griesche, W. Neumann; Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Kristallographie:

5. Jahrestagung DGK, 10.-12.03.1997, Hamburg, Band Suppl. Z. Krist. 12, 1997, S.238
- [Kirmse98a]: H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, F. Henneberger; Appl. Phys. Lett., 72, 1998, S.1329
- [Kirmse98b]: H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, F. Henneberger; Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Kristallographie: 6. Jahrestagung DGK, 02.-05.03.1998, Karlsruhe, Band Suppl. Z. Krist. 15, 1998, S.173
- [Kirmse99]: H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, W. Neumann; J. Microsc., 194, 1999, S.183
- [Kirmse00]: H. Kirmse, W. Neumann, T. Wiebach, R. Köhler, K. Scheerschmidt, and D. Conrad; materials science and engineering B, 69-70, 2000, S.361
- [Kisielowski]: C. Kisielowski, P. Schwander, F.H. Baumann, M. Seibt, Y. Kim, A. Ourmazd; Ultramicroscopy, 58, 1995, S.131
- [Ko]: H.-C. Ko, D.-C. Park, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita; Appl. Phys. Lett., 70, 1997, S.3278
- [Kratzert]: P.R. Kratzert, M. Rabe, F. Henneberger; Appl. Surf. Sci., 166, 2000, S.332
- [Kuttler]: M. Kuttler, M. Strassburg, O. Stier, U.W. Pohl, D. Bimberg, E. Kurtz, J. Nürnberger, G. Landwehr, M. Behringer, D. Hommel; Appl. Phys. Lett., 71, 1997, S.243
- [Landoldt-Börnstein]: Landoldt-Börnstein; Physics of II-VI and III-V Compounds, Semimagnetic Semiconductors, New Series, Band 17b, Berlin, Springer, 1982
- [Ledentsov96a]: N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, S.S. Ruvimov, A.O. Kosogov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich; Solid State Electron., 40, 1996, S.875
- [Ledentsov96b]: N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, S.V. Zaitsev, N.Yu. Gordeev, Zh.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich; Phys. Rev., B54, 1996, S.8743
- [Li]: J.W. Li, C.-H. Chiu, H. Gao; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 308, 1993, S.317
- [Lowisch]: M. Lowisch, M. Rabe B. Stemmer, F. Henneberger, M. Grundmann, V. Thürk, D. Bimberg; Phys. Rev., B54, 1996, S.R11074
- [Marc]: User information manual, Palo Alto (CA, USA), MARC Analysis Research Corp., 1992
- [Marée]: P.M.J. Marée, J.C. Barbour, J.F. van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma, M.P.A. Viegars; J. Appl. Phys., 62, 1987, S.4413
- [Mariette]: H. Mariette, M. Charleux, J.M. Hartmann, F. Kany, D. Martrou, L. Marsal, N. Magnéa, J.L. Rouvière; Microelectr. J., 30, 1999, S.329
- [Martin]: W.E. Martin; J. Appl. Phys., 44, 1973, S.5639
- [Martrou]: D. Martrou, J. Eymrey, P. Gentile, N. Magnéa; J. Cryst. Growth, 184/185, 1998, S.203
- [Matthews]: J.W. Matthews, A.E. Blakeslee; J. Cryst. Growth, 29, 1975, S.273
- [van der Merve]: J.H. van der Merve, C.A. Ball; Hrsg.: J.W. Matthews: Epitaxial Growth, Band B, New York, Academic Press, 1975
- [Miyamoto]: Y. Miyamoto, M. Cao, Y. Shinagi, K. Furuya, Y. Suematsu, K.G. Ravikumar, S. Arai; Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1987, S.L225
- [Neumann98]: W. Neumann, H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, R. Rabe, F. Henneberger; Hrsg.: H. A. Calderon, M. J. Yacaman, J. R. Gasga, G. D. Guerrero, P. S. Retchkiman: Electron Microscopy 1998, Proc. 14th International Congress on Electron Microscopy, Cancun, 31.08.-04.09.1998, Band III, Materials Sciences 2, 1998, S.367
- [Neumann99]: W. Neumann, H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, T. Wiebach, R.

- Köhler; Proc. XI. Int. Conf. on Microsc. of Semicond. Materials, 22.-25.03.1999, Oxford, Inst. Phys. Conf. Ser., Band 164, Oxford, 1999, S.145
- [Pearson]: E.M. Pearson, T. Takai, T. Halicioglu, W.A. Tiller; J. Cryst. Growth, 70, 1984, S.33
- [Pehlke]: E. Pehlke, N. Moll, A. Kley, M. Scheffler; Appl. Phys. A, 65, 1997, S.525
- [People]: R. People, J.C. Bean; Appl. Phys. Lett., 49, 1985, S.322
- [Petroff]: M. Petroff, A.C. Gossard, W. Wiegmann; Appl. Phys. Lett., 45, 1984, S.620
- [Quantex]: Programmpaket Quantex+, Mainz-Finthen, Getac Instrumentenbau GmbH, 1991
- [Rabe97]: M. Rabe, M. Lowisch, F. Kreller, F. Henneberger; phys. stat. sol. (b), 202, 1997, S.817
- [Rabe98a]: M. Rabe, M. Lowisch, F. Henneberger; J. Cryst. Growth, 185, 1998, S.248
- [Rabe98b]: M. Rabe, M. Lowisch, F. Kreller, P. Schäfer, T. Flissikowski, F. Henneberger; Hrsg.: D. Gershoni: Proceedings 24th International Conference on the Physics of Semiconductors, Jerusalem, Israel, World Scientific Singapore, 1998
- [Reichow]: J. Reichow, J. Griesche, N. Hoffmann, C. Muggelberg, H. Rossmann, L. Wilde, F. Henneberger, K. Jacobs; J. Cryst. Growth, 131, 1993, S.277
- [Reimer]: L. Reimer; Transmission Electron Microscopy, Third Edition Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1993
- [Rosenauer95]: A. Rosenauer, T. Reisinger, E. Steinkirchner, J. Zweck, W. Gebhardt; J. Cryst. Growth, 152, 1995, S.42
- [Rosenauer96]: A. Rosenauer, S. Kaiser, T. Reisinger, J. Zweck, W. Gebhardt; Optik, 102, 1996, S.63
- [Rosenauer97]: A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, A. Förster; Appl. Phys. Lett., 71, 1997, S.3868
- [Ruvimov]: S.S. Ruvimov, K. Scheerschmidt; phys. stat. sol. (a), 150, 1995, S.471
- [Scheerschmidt]: K. Scheerschmidt; Computerprogramm für Molekulardynamische Simulationen, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle,
- [Scheerschmidt00]: K. Scheerschmidt, D. Conrad, H. Kirmse, R. Schneider, W. Neumann; Ultramicroscopy, 81, 2000, S.289
- [Scherzer]: O. Scherzer; J. Appl. Phys., 20, 1949, S.20
- [Spence]: J. Spence; Experimental high resolution electron microscopy, Oxford, Oxford University Press, 1981
- [Stadelmann]: P.A. Stadelmann; Ultramicroscopy, 21, 1987, S.131
- [Stenkamp]: D. Stenkamp, H.P. Strunk; Appl. Phys., A62, 1996, S.369
- [Stern]: M.B. Stern, H.G. Craighead, P.F. Liao, P.M. Mankievich; Appl. Phys. Lett., 45, 1984, S.410
- [Stillinger]: F.H. Stillinger, T.A. Weber; Phys. Rev., B31, 1985, S.5262
- [Stranski]: I.N. Stranski, L. Krastanow; Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Abt. IIb, 146, 1937, S.797
- [Straßburg]: M. Straßburg, V. Kutzer, U.W. Pohl, A. Hoffmann, I. Broser, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov; Appl. Phys. Lett., 72, 1998, S.942
- [Strecker]: A. Strecker, U. Salzburger, J. Mayer; Prakt. Metallogr., 30, 1993, S.10
- [Tatsuoka]: H. Tatsuoka, K. Durose, M. Funaki; J. Cryst. Growth, 145, 1994, S.589
- [Tersoff88a]: J. Tersoff; Phys. Rev., B37, 1988, S.6991
- [Tersoff88b]: J. Tersoff; Phys. Rev., B38, 1988, S.9902

- [Thompson]: N. Thompson; Proc. Phys. Soc., *66*, 1953, S.481
- [Tillmann]: K. Tillmann, A. Thust, M. Lentzen, P. Swiatek, A. Förster, K. Urban, W. Laufs, D. Gerthsen, T. Remmele, A. Rosenauer; Phil. Mag. Lett., *74*, 1996, S.309
- [Wang89]: Z.Q. Wang, D. Stroud, A.J. Markworth; Phys. Rev., *B40*, 1989, S.3129
- [Wang95]: N. Wang, K.K.Fung; Ultramicroscopy, *60*, 1995, S.427
- [Weiss]: A. Weiss, H. Witte; Kristallstruktur und chemische Bindung, Berlin, Akademie-Verlag, 1983
- [Williams]: D.B. Williams, C.B. Carter; Transmission Electron Microscopy: A Textbook in Materials Science, New York, Plenum Press, 1996
- [Winterbon]: K.B. Winterbon; Ion Implantation Range and Energy Deposition Tables, Band II, Low Incident Ion Energies, New York, Washington, London, IFI/Plenum Data Company, 1975
- [Woggon]: U. Woggon; Optical properties of semiconductor quantum dots, Berlin, Heidelberg, Springer, 1997
- [Xin]: S.H. Xin, P.D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, J.K. Furdyna; Appl. Phys. Lett., *69*, 1996, S.3884
- [Zang]: B.P. Zang, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Yaguchi, K. Onabe, E. Edamatsu, T. Itoh; Appl. Phys. Lett., *70*, 1997, S.2413
- [Zhu]: Z. Zhu, E. Kurtz, K. Arai, Y.F. Chen, D.M. Bagnall, P. Tomashini, F. Lu, T. Sekiguchi, T. Yao, T. Yasuda, Y. Segawa; phys. stat. sol. (b) phys. stat. sol. (b), *202*, 1997, S.827

9. Publikationsliste

I. Utke, W. Frentrop, I. Hähnert, H. Kirmse, O. Müller, M. Schenk, M. Winkler:
Non-abruptness of heterointerfaces during LPE growth of (Hg,Cd)Te on Cd(Te,Se) substrates,
J. Cryst. Growth **162** (1996) 126-134

H. Kirmse, I. Hähnert und W. Neumann:
TEM-Untersuchungen zur thermischen Stabilität von MBE-gewachsenen ZnSe/Zn_{0,8}Cd_{0,2}Se-
Strukturen auf GaAs,
5. Jahrestagung DGK, 10.-12.03.1997, Hamburg, Suppl. Z. Krist. **12** (1997) 113

H. Kirmse, J. Griesche und W. Neumann:
Computergestützte Entfaltung digitaler EDXS-Linienscans im Nanometerbereich,
5. Jahrestagung DGK, 10.-12.03.1997, Hamburg, Suppl. Z. Krist. **12** (1997) 238

H. Kirmse, I. Hähnert, and W. Neumann:
Thermal stability of ZnSe/Zn_{0,8}Cd_{0,2}Se/ZnSe interfaces grown by MBE,
Proc. Micro Materials '97, 16.-18.04.1997, Berlin, p. 476

H. Kirmse, I. Hähnert, R. Schneider und W. Neumann:
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Grenzflächenstrukturen heteroepitaktischer
II-VI-Halbleiterverbindungen,
Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, 07.-12.09.1997, Regensburg, Optik Suppl. **7**
(**106**) 1997, 60

I. Hähnert, H. Kirmse, R. Schneider, W. Neumann, M. Kappelt und D. Bimberg:
TEM-Charakterisierung von Quantenfäden in V-strukturiertem InP,
Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, 07.-12.09.1997, Regensburg, Optik Suppl. **7**
(**106**) 1997, 54

H. Kirmse, I. Hähnert, W. Neumann, R. Schneider:
TEM investigation of ZnSe/Zn_{0,8}Cd_{0,2}Se/ZnSe films grown on GaAs(100) by MBE,

Proc. XI. EUREM 1996, 26.-30.08.1996, Dublin, Ed. CESM, Brussels, Vol. II Materials Science, 180-181

H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, and F. Henneberger:
TEM investigations of structural properties of self-assembled CdSe/ZnSe quantum dots,
Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1329-1331

W. Neumann, H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, R. Rabe, and F. Henneberger:
TEM characterization of self-organized CdSe/ZnSe quantum dots,
Electron Microscopy 1998, Proc. 14th International Congress on Electron Microscopy,
Cancun, 31.08.-04.09.1998, ed. H. A. Calderon, M. J. Yacaman, J. R. Gasga, G. D. Guerrero
and P. S. Retchkiman, Vol. III, Materials Sciences 2, 367-368

R. Schneider, H. Kirmse, W. Neumann, M. Kappelt, F. Heinrichsdorff, A. Krost, and D. Bimberg:
Characterization of III-V quantum structures by EFTEM,
Electron Microscopy 1998, Proc. 14th International Congress on Electron Microscopy,
31.08.-04.09.1998, Cancun, ed. H. A. Calderon, M. J. Yacaman, J. R. Gasga, G. D. Guerrero
and P. S. Retchkiman, Vol. III, Materials Sciences 2, 429-430

H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann und F. Henneberger:
TEM-Untersuchungen an selbstorganisierten CdSe-Quantenpunkten auf ZnSe,
6. Jahrestagung DGK, 02.-05.03.1998, Karlsruhe, Suppl. Z. Krist. **15** (1998) 173

H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, and W. Neumann:
TEM characterization of self-organized CdSe/ZnSe quantum dots,
J. Microsc. **194** (1999) 183-191

R. Schneider, H. Kirmse, I. Hähnert, and W. Neumann:
High-resolution analytical transmission electron microscopy of semiconductor quantum
structures,
Fres. J. Anal. Chem. **365** (1999) 217-220

R. Schneider, H. Kirmse, W. Neumann, F. Heinrichsdorff, A. Krost, and D. Bimberg:
Analytical electron microscopy of III-V quantum dot structures,
Proc. XI. Int. Conf. on Microsc. of Semicond. Materials, 22.-25.03.1999, Oxford, Inst. Phys.
Conf. Ser. No. **164** (1999) 31-34

W. Neumann, H. Kirmse, R. Schneider, K. Scheerschmidt, D. Conrad, T. Wiebach, and R.
Köhler:
Computer-aided analysis of TEM micrographs of CdSe quantum dots on ZnSe,
Proc. XI. Int. Conf. on Microsc. of Semicond. Materials, 22.-25.03.1999, Oxford, Inst. Phys.
Conf. Ser. No. **164** (1999) 145-148

H. Kirmse, W. Neumann, T. Wiebach, R. Koehler, K. Scheerschmidt und D. Conrad:
Interpretation von TEM-Beugungskontrast-Abbildungen von CdSe-Quantenpunkten,
7. Jahrestagung DGK, 08.-10.03.1999, Leipzig, Suppl. Z. Krist. **16** (1999) 169

C. Walther, J. Bollmann, H. Kissel, H. Kirmse, W. Neumann, and W.T. Masselink:
Non-exponential capture of electrons in GaAs with embedded InAs quantum dots,
Physica B **273-274** (1999) 971-975

H. Kirmse, W. Neumann, T. Wiebach, R. Köhler, K. Scheerschmidt, and D. Conrad:
Computer-aided analysis of TEM images of CdSe/ZnSe quantum dots,
Proc. E-MRS 1999 Spring Meeting, 01.-04.06.1999, Strasbourg, materials science and
engineering **B 69-70** (2000) 361-366

K. Scheerschmidt, D. Conrad, H. Kirmse, R. Schneider, and W. Neumann:
Electron microscope characterization of CdSe/ZnSe quantum dots based on molecular
dynamics structure relaxations,
Ultramicroscopy **81** (2000) 289-300

C. Walther, J. Bollmann, H. Kissel, H. Kirmse, W. Neumann, and W. T. Masselink:
Characterization of electron trap states due to InAs quantum dots in GaAs,
Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2916-2918

F. Hatami, U. Müller, H. Kissel, K. Braune, R.-P. Blim, S. Rogaschewski, H. Niehus, H. Kirmse, W. Neumann, and W.T. Masselink:
Planar ordering of InP quantum dots on (001) (In,Ga)P,
J. Cryst. Growth **216** (2000) 26-32

H. Kirmse, W. Neumann, L. Müller-Kirsch und D. Bimberg:
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von GaSb-Inseln auf GaAs,
8. Jahrestagung DGK, 13.-16.03.2000, Aachen, Suppl. Z. Krist. **17** (2000) 41

H. Kirmse, R. Schneider, W. Neumann, E. Steimetz, and W. Richter:
TEM investigations of self-organization phenomena in stacked InAs/GaAs quantum dots,
12th EUREM, 09.-14.07.2000, Brno, Proc. Vol. II: Physical Sciences, 295-296

Selbständigkeitserklärung

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel verfaßt zu haben.

Berlin, den 23.08.2000

.....

Holm Kirmse

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Neumann für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, die intensiven Diskussionen und für die aufmerksame Durchsicht der Arbeit sehr herzlich danken.

Die durchgeführten Untersuchungen sind ohne ein Elektronenmikroskop in optimalem Zustand nicht möglich. Aus diesem Grund möchte ich meinen herzlichen Dank Frau Dr. I. Hähnert aussprechen, mit der ich in den vergangenen Jahren sehr konstruktiv zusammenarbeiten durfte. Gemeinsam mit Herrn Dr. R. Schneider habe ich insbesondere in der letzten Phase der Arbeit viele Untersuchungen durchführen, aber auch sehr angeregt diskutieren können. Insbesondere führte er dankenswerterweise HRTEM- und analytische TEM-Untersuchungen an den CdSe/ZnSe-Quantenpunkten durch. Für diese Arbeiten konnte das Transmissionselektronenmikroskop PHILIPS CM20FEG des Max-Planck-Institutes für Mikrostrukturforschung in Halle genutzt werden, wofür ich Herrn Prof. U. Gösele dankbar bin.

Herrn Dr. J. Griesche, Herrn Dr. M. Rabe sowie Herrn Prof. F. Henneberger möchte ich für die Bereitstellung der Halbleiterschichten und Quantenpunktstrukturen danken, welche die Basis für die gesamte Arbeit bilden. Zusätzlich konnte ich bei der Erstellung des Entfaltungsprogrammes auf die Unterstützung von Herrn Dr. J. Griesche bauen.

Der aufwendigen Präparation von elektronenstrahltransparenten Proben kommt eine besondere große Bedeutung zu. Die Entwicklung geeigneter Verfahren geschah in Zusammenarbeit mit Frau Dr. I. Hähnert und die technische Ausführung verdanke ich Frau D. Lucht, Frau E. Oelschlegel und Herrn J. Sölle, denen ich an dieser Stelle besonders herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit danken möchte.

Herrn Dr. A. Rosenauer danke ich für die Durchführung der digitalen Analyse von HRTEM-Abbildungen. Herrn Dr. K. Scheerschmidt und Herrn D. Conrad vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturforschung in Halle sei an dieser Stelle besonders herzlich für die Realisierung der Beugungskontrast-Simulationen gedankt. Für die Erzeugung molekulardynamisch relaxierter Superzellen war ein immenser Arbeits- und Rechenaufwand notwendig.

Die FEM-Simulationen der Spannungsfelder in den Quantenpunktstrukturen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. R. Köhler und insbesondere mit Herrn Dr. T. Wiebach durchgeführt. Ihm bin ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit sehr verbunden.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kristallographie für die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 296 „Wachstumskorrelierte Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiterstrukturen“ bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr dankbar.

Besonders herzlich danke ich meiner Frau Antje und meinen beiden Kindern Clara und Maximilian, die mir immer der wichtigste moralische Rückhalt waren und sind. Ich bin ihnen für ihr fast grenzenloses Verständnis dankbar, das sie insbesondere während der Schlußphase der Fertigstellung der Arbeit aufbringen mußten, als ich den häuslichen wie familiären Pflichten nicht so nachkommen konnte, wie ich es gerne getan hätte. Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern sehr herzlich, daß sie einerseits meine Ausbildung finanziell unterstützt haben und mir über Jahre hinweg großen moralischen Rückhalt gaben.

Tabellarischer Lebenslauf

Name:		Holm Kirmse
Geburtsdatum:		11.06.1965
Geburtsort:		Jena
Familienstand:		verheiratet, 2 Kinder
Schulbildung:	1972-1978	Polytechnische Oberschule
	1978-1982	Kinder- und Jugendsportschule
	1982-1984	Erweiterte Oberschule
Studium:	1988-1993	Kristallographie Humboldt-Universität zu Berlin, Fachbereich Physik Diplomthema: Systematische Untersuchung der Präparation von CdTe und CdTe-reichen (Cd,Zn)Te-Mischkristallen mit der Ionenstrahlabdünnanlage zur Abhängigkeit der erzielten Oberflächen von Geräte- und Materialparametern
Berufspraxis:	1993-1994	Mitarbeit am DFG-Projekt „Transmissionselektronenmikroskopische Identifizierung von wachstumsabhängigen Real-strukturerscheinungen an Grenzflächen von II-VI-Verbin-dungen“
	1995-1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Kristallographie im Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Schwerpunkt: „TEM-Untersuchungen zur Realstruktur und thermischen Stabilität von Halbleiterschichtstrukturen“
	1998-2000	Mitarbeit im Sonderforschungsbereich 296 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Wachstumskorrelierte Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiterstrukturen“ in der Arbeitsgruppe Kristallographie des Instituts für Physik der Humboldt Universität zu Berlin
Auszeichnungen:	1998	„Graduate Student Award“ im Rahmen der internationalen Tagung „Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science“ 1998 in Kloster Irsee (BRD) für den Beitrag „TEM Characterization of self-organized CdSe/ZnSe Quantum Dots“